

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel CYROT

1ère Thèse : Contribution à l'étude des phénomènes de transport dans les supraconducteurs.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1968 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel

Président

P.G. De Gennes

R. Balian

P. Fulde

} Examineurs

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel CYROT

1ère Thèse : Contribution à l'étude des phénomènes de transport dans les supraconducteurs.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1968 devant la Commission d'Examen

MM. J. Friedel

Président

P.G. De Gennes

R. Balian

P. Fulde

} Examineurs

A Françoise

qui a été une aide précieuse dans
l'élaboration de ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay où Monsieur le Professeur J. Friedel m'a initié à la Physique des Solides. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur P.G. de Gennes a dirigé et guidé ce travail. Sa disponibilité et son aide quotidienne ne m'ont jamais fait défaut. Il sait tout ce que je lui dois dans ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

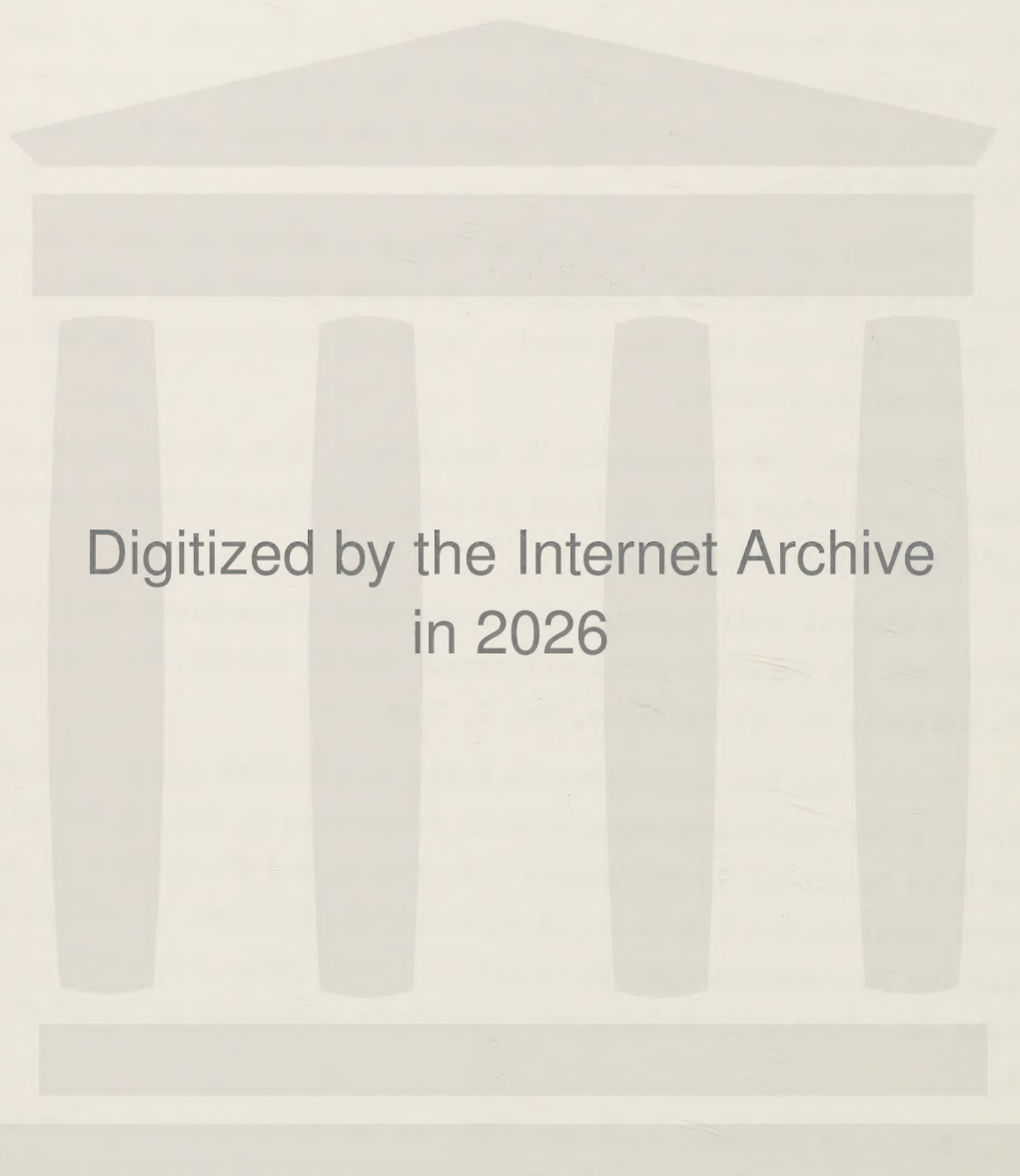
Messieurs les Professeurs C. Froidevaux, B.B. Goodmann, P. Nozières et D. Saint James m'ont aidé de leurs conseils. Je les remercie vivement du temps qu'ils m'ont consacré.

Ce travail doit beaucoup aux nombreuses discussions avec les Chercheurs du Laboratoire. Je remercie particulièrement Mme C. Caroli, Mr. E. Guyon, Mr. J.P. Hurault, Mr. J. Matricon, Mr. D. Rossier.

Parmi tous les physiciens de toute nationalité qui ont passé à Orsay je voudrais particulièrement remercier le Professeur K. Maki à qui le premier chapitre doit beaucoup, le Professeur E.A. Lynton qui m'a permis de rencontrer son groupe expérimental sur le sujet du deuxième chapitre. Je voudrais aussi remercier les professeurs A.A. Abrikosov, V. Ambegaokar, P. Fulde, P. Pincus, T. Tsuneto qui m'ont aidé à éclaircir certaines questions en relation avec ce travail.

Enfin je remercie tous ceux qui ont eu le courage de lire le manuscrit et en particulier ma femme qui m'a fait éclaircir de nombreux points.

Madame Bernard a assuré la frappe de cette thèse. Je tiens à rendre hommage à sa gentillesse et à sa compétence. Madame Touchant a réalisé les dessins et figures, je l'en remercie vivement.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0013

TABLE DES MATIERES

	page
Introduction	1
Chapitre I - <u>Excitations électroniques dans les supraconducteurs de deuxième espèce</u>	6
I. Phase de Schubnikov	6
a) - Définition des supraconducteurs de type I et de type II	6
b) - Description microscopique	7
II. Excitations dans les supraconducteurs	8
III. Excitations dans les supraconducteurs purs au voisinage du 1er champ critique H_{c1}	9
a) - Le modèle	10
b) - Structure des excitations pour un superfluide en translation uniforme	12
c) - Loi de répartition des vitesses	13
d) - Densité d'états	15
e) - Excitations localisées au coeur de la ligne	17
IV. Excitations dans les supraconducteurs au voisinage du deuxième champ critique H_{c2}	18
a) - Méthode employée	19
b) - Application au cas des supraconducteurs sales ..	23
c) - Application au cas des supraconducteurs propres.	24
1) - Densité d'états directionnelle	25
2) - Excitations parallèles au champ magnétique.	28
3) - Densité d'états totale	29
d) - Remarque sur le cas d'un libre parcours moyen quelconque	30
V. Densité d'états et caractéristiques tunnel	30
a) - Caractéristiques tunnel pour un supraconducteur propre au voisinage de H_{c3}	32
b) - Comparaison avec l'expérience	35

Chapitre II - <u>Conductivité thermique des supraconducteurs sales en champ fort</u>	38
1. Conductivité thermique des supraconducteurs en présence d'un champ magnétique	33
2. Formule générale de la conductivité thermique due aux électrons	40
3. Conductivité thermique à l'ordre $ \Delta ^2$	42
4. Résultats théoriques dans l'état mixte	44
5. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux dans l'état mixte	48
6. Résultats théoriques pour les films en champ parallèle	49
7. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux au voisinage de H_{c3}	50
Chapitre III - <u>Effets dissipatifs dans les supraconducteurs au voisinage du champ critique supérieur H_{c2}</u>	51
I. Résonance magnétique nucléaire dans les supraconducteurs de deuxième espèce	51
1°) Résonance nucléaire et supraconducteurs de deuxième espèce	51
2°) Formule générale du temps de relaxation spin-réseau T_1	53
3°) Relaxation dans les supraconducteurs sales	56
4°) Relaxation dans les supraconducteurs propres	61
5°) Remarque sur l'influence du libre parcours moyen sur la relaxation	64
6°) Comparaison avec l'expérience	64
II. Atténuation des ultrasons	67
1°) Atténuation ultrasonore et supraconducteurs de deuxième espèce	67
2°) Atténuation des ondes longitudinales : formule générale	69
3°) Atténuation dans les supraconducteurs sales	70
4°) Atténuation dans les supraconducteurs propres	71
5°) Discussion des résultats expérimentaux	71

Chapitre IV - <u>Impuretés magnétiques dans un supraconducteur en présence d'un champ magnétique</u>	74
1. Effets des impuretés dans un supraconducteur	74
2. Formulation mathématique	76
3. Discussion générale	81
4. Supraconducteur en présence d'un champ d'échange uniforme	83
a) - Ordre de la transition	84
b) - Valeur du champ magnétique à la transition	86
5. Effet direct du champ magnétique	87
a) - Transition de deuxième ordre	88
b) - Transition de premier ordre	90
c) - Champ critique	92
6. Effet du couplage spin-orbite	93
7. Comparaison avec l'expérience	95
Conclusion	97
Références	98

I N T R O D U C T I O N

La découverte de la supraconductivité remonte à plus de cinquante ans. Ce n'est pourtant qu'en 1957 que Bardeen Cooper et Schrieffer (B.C.S.) ont proposé la première théorie microscopique. Juste avant, trois propriétés paraissaient être à la base de la notion de supraconductivité :

1°) L'absence de résistivité mesurable même par les techniques les plus fines.

2°) L'expulsion du champ magnétique ou effet Meissner.

3°) L'existence d'une bande d'énergie interdite dans le spectre des excitations électroniques.

Cette dernière propriété ne s'était imposée que lentement mais elle était devenue dans l'esprit de beaucoup une condition nécessaire à l'existence de la supraconductivité. Un grand nombre d'expériences ne permettaient plus d'en douter. On peut citer le comportement exponentiel de la chaleur spécifique à basse température ou le seuil de fréquence pour l'absorption des infrarouges par un film. Les premières expériences de Giaever sur l'effet tunnel permirent même d'obtenir à basse température directement la courbe de densité d'états. Aucune des théories antérieures à celle de B.C.S. n'arriva à expliquer l'existence de ce seuil d'excitation.

- a) La théorie de B.C.S.

Le principe en est le suivant : en présence d'une interaction attractive aussi faible soit-elle, la mer de Fermi des électrons est instable. Cette interaction ne peut être traitée en perturbation et mène à un nouvel état totalement différent. Si l'on ajoute au dessus du niveau de Fermi deux électrons de moment et de spin opposés, ces deux électrons abaissent leur énergie en formant un état lié. Suivant ce processus, les électrons du supraconducteur se condensent en un ensemble de paires. Quelques années auparavant, Fröhlich avait montré qu'une interaction attractive entre électrons pouvait se produire par l'intermédiaire

des vibrations du réseau. Actuellement il semble que ces forces soient dans la plupart des cas responsables de la condensation.

Cette théorie rend bien compte de l'existence d'un seuil d'énergie dans le spectre des excitations et des autres propriétés des supraconducteurs. Mais cette description faite en termes d'états propres de l'impulsion ne s'applique qu'à un métal massif et homogène. Elle ne permet pas de décrire un alliage supraconducteur ou un specimen de petite dimension.

- b) Introduction du paramètre d'ordre.

En 1958 Gorkov reformula la théorie de B.C.S. d'une manière plus générale et plus adaptée à des problèmes d'inhomogénéité spatiale. Cette méthode utilise le formalisme des fonctions de Green. On écrit l'hamiltonien à l'aide des opérateurs création et annihilation en un point r $\psi^+(r)$ et $\psi(r)$:

$$H = \int \psi^+(r) H_0 \psi(r) d_3 r + \frac{V}{2} \int \psi^+(r) \psi^+(r) \psi(r) \psi(r) d_3 r \quad (1)$$

le premier terme représente l'énergie cinétique, le second l'interaction simplifiée de B.C.S. entre deux électrons. Cette interaction ne couple que des électrons qui, dans la phase normale, ont une énergie comprise dans une bande de largeur $2\omega_D$ autour du niveau de Fermi (ω_D est la fréquence de Debye). Nous définissons alors la fonction de Green à une particule de la manière habituelle (Gorkov 1958)

$$G(r, r', t) = -i \langle T_t \psi(r, t) \psi^+(r', 0) \rangle$$

(T_t est l'opérateur chronologique). On cherche l'équation du mouvement de la fonction de Green et l'on obtient une équation qui fait intervenir la valeur moyenne du produit de quatre opérateurs ψ . On factorise cette moyenne en produit de moyenne de deux opérateurs. Les moyennes qui contiennent un opérateur création et un opérateur annihilation correspondent à la factorisation habituelle de Hartree-Fock. Les moyennes $\langle \psi^+ \psi^+ \rangle$ ou $\langle \psi \psi \rangle$ sont des éléments de matrice qui font passer de deux électrons non corrélés à une paire de Cooper. Les paires

ont une structure de bosons et un nombre fini macroscopique d'entre elles peuvent s'accumuler dans l'état d'énergie le plus bas. On ne peut alors négliger ces moyennes qui sont de l'ordre de grandeur du nombre de paires. Gorkov définit deux fonctions de Green anormales F^+ et F en plus de la fonction de Green usuelle G .

$$F^+(r, r', t) = \langle T_t \psi_{\uparrow}^+(r, t) \psi_{\downarrow}^+(r') \rangle$$

$$F(r, r', t) = \langle T_t \psi_{\downarrow}(r, t) \psi_{\uparrow}(r') \rangle$$

On obtient alors pour F et G un système de deux équations couplées, appelées équations de Gorkov.

Nous devons remarquer que cette factorisation d'Hartree-Fock-Gorkov ne tient compte de l'interaction électron-électron que dans la mesure où elle donne lieu à la création de paires et permet donc la supraconductivité.

Dans un système homogène sans champ extérieur les énergies d'excitations qui sont données par les pôles de la fonction de Green G présentent un seuil d'énergie Δ

$$\Delta = V |F(r, r)|$$

Dans le cas d'un système inhomogène, les fonctions de Green dépendent à la fois de r et de r' et non seulement de $|r - r'|$. Δ ne serait plus constant et on définit alors une fonction appelée paramètre d'ordre.

$$\Delta(r) = V \langle T_t \psi_{\uparrow}(r) \psi_{\downarrow}(r) \rangle$$

Malgré la similitude de notation le paramètre d'ordre ne représente pas le seuil d'énergie des excitations. Il ne l'est que dans le cas particulier de P.C.S. où ce paramètre d'ordre est constant. On peut considérer que $\Delta(r)$ est proportionnelle à l'amplitude de la probabilité de trouver une paire de Cooper au point r . Ginsburg et Landau avaient été amenés à introduire phénoménologiquement un paramètre d'ordre en faisant une analyse générale de la transition de deuxième

ordre à la température critique du supraconducteur. Celui-ci est en fait proportionnel à $\Delta(r)$ et leurs équations peuvent être obtenues directement à partir des équations de Gorkov (1960).

Le formalisme de Gorkov est beaucoup plus souple que celui de B.C.S. Il peut s'adapter à de nombreuses situations où l'hamiltonien du système est plus compliqué : cas d'un champ magnétique extérieur, cas des impuretés etc ...

- c) Possibilité théorique de supraconductivité sans bande d'énergie interdite.

Ce formalisme a permis de réaliser qu'il existe des supraconducteurs sans bande d'énergie interdite. Nous allons insister physiquement sur ce point car longtemps on a pensé que les propriétés de superfluidité sont une conséquence de l'existence d'une bande d'énergie interdite. En fait il n'en est rien et ces propriétés sont liées à un état quantique de dimension macroscopique. On peut aussi considérer une paire comme un boson. En négligeant toutes les interactions entre paires nous considérons un gaz de bosons. A température nulle tous ces bosons sont condensés dans un état d'impulsion nulle (qui s'étend donc, aussi, sur tout le volume du specimen). Une petite perturbation ne peut vider un état macroscopiquement occupé et il est facile de montrer qu'un gaz de bose présente toutes les caractéristiques superfluides : courant permanent, effet Meissner. On sait pourtant qu'il ne possède pas de bande d'énergie interdite. Cette situation a été réalisée il y a longtemps par l'école australienne. Schaffroth et Blatt ont essayé d'interpréter la supraconductivité dans ce modèle mais leur échec est venu de l'importance des corrélations entre paires qu'ils ont négligées. London a aussi décrit la supraconductivité comme un exemple d'effet quantique qui s'étend sur une échelle macroscopique. A cette époque on ne connaissait pas de supraconducteurs sans bande d'énergie interdite et ces considérations furent un peu oubliées.

- d) Mise en évidence de la supraconductivité sans bande d'énergie interdite.

Le premier cas de supraconductivité sans bande d'énergie interdite fut découvert théoriquement par Abrikosov et Gor'kov (1961) en étudiant l'effet

des impuretés magnétiques sur la supraconductivité. Dans un étroit domaine de concentrations en impuretés la supraconductivité n'est pas détruite mais le supraconducteur ne présente pas de bande d'énergie interdite. Des expériences d'effets tunnel dues à Reif et Woolf (1965) confirmèrent les prévisions théoriques. Un deuxième cas plus important au point de vue pratique fut mis en évidence par de Gennes (1964) théoriquement et par Guyon (1965) expérimentalement. Les supraconducteurs de deuxième espèce laissent pénétrer le champ magnétique avant de passer à l'état normal par une transition de deuxième ordre. Au voisinage de cette transition le supraconducteur ne possède pas de bande d'énergie interdite. Il devint peu à peu évident que cette situation était courante et à l'étude de la supraconductivité sans bande d'énergie interdite il faut associer en particulier les noms de K. Maki (1968) et P. Fulde.

- e) But et plan de cette thèse.

Nous étudierons dans cette thèse certaines propriétés des supraconducteurs sans bande d'énergie interdite. Nous nous intéresserons en particulier aux supraconducteurs de deuxième espèce au voisinage de la transition dans l'état normal. Dans le cas où le libre parcours moyen des électrons est nettement plus petit que la distance de cohérence De Gennes a montré que le supraconducteur n'avait pas de bande d'énergie interdite au voisinage du champ critique supérieur H_{c2} et a calculé le spectre d'excitations. Dans un premier chapitre nous rappelons ces résultats. Nous discutons aussi le cas inverse où le libre parcours moyen est grand. Les expériences d'effets tunnel faites par Guyon confirment les résultats théoriques.

Dans les chapitres suivants nous étudions certaines propriétés dissipatives du supraconducteur dans cette phase sans bande d'énergie interdite. Le chapitre II est consacré à la conductivité thermique. Il existe maintenant un grand nombre d'expériences qui en ont confirmé les résultats. Le chapitre III traite de la relaxation nucléaire et de l'atténuation ultrasonore. Là encore les premières expériences permettent de dire qu'il y a accord avec la théorie. Dans un dernier chapitre nous étudions l'effet simultané d'impuretés magnétiques et d'un champ extérieur. Nous discutons l'ordre de la transition. Nous calculons les courbes de champ critique qui présentent alors un maximum en fonction de la température, effet qu'avaient prédit De Gennes et Sarma (1966).

CHAPITRE I

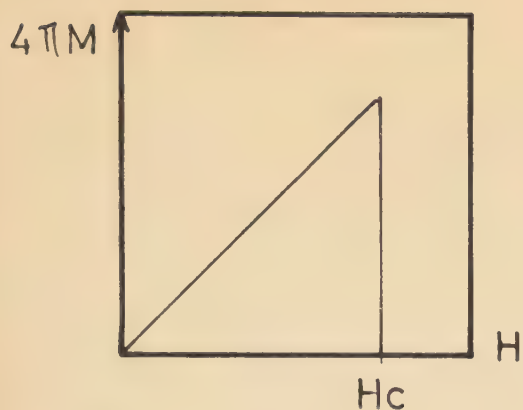
EXCITATIONS ELECTRONIQUES DANS LES SUPRACONDUCTEURS DE DEUXIEME ESPECE

Nous rappelons d'abord la forme de la pénétration du champ magnétique et de la variation du paramètre d'ordre dans l'état mixte d'un supraconducteur de deuxième espèce (ou phase de Schubnikov) (I). Puis nous introduisons les équations de Bogolubov pour calculer les excitations électroniques dans cette phase (II). Nous décrivons ces excitations d'abord au voisinage du champ critique de première pénétration H_{c1} (III) puis au voisinage du champ critique supérieur H_{c2} (IV). Enfin nous comparons les densités d'états obtenues avec les résultats des expériences d'effet tunnel (V).

I. - PHASE DE SCHUBNIKOV.

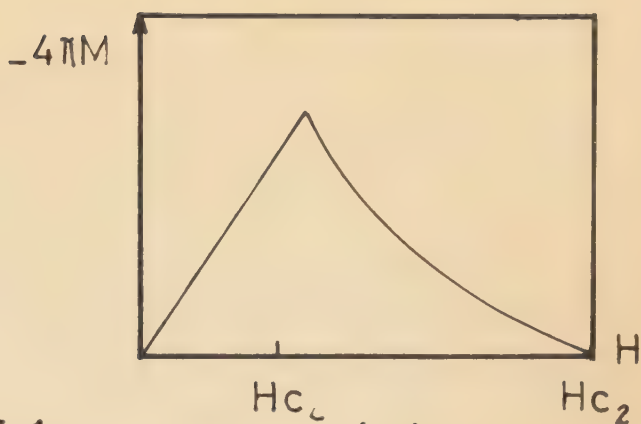
- a) Supraconducteurs de première et de deuxième espèce.

Il est bien connu qu'il existe des exceptions à l'effet Meissner. Pour les supraconducteurs que nous appellerons maintenant supraconducteurs de première espèce, l'effet Meissner persiste jusqu'à un champ H_c où le supraconducteur passe par une transition du premier ordre dans l'état normal (fig. 1.a). On peut citer comme exemples la plupart des métaux de la série B Sn, Al, In ... Les champs critiques sont alors de l'ordre de quelques centaines de Gauss. Une autre catégorie de supraconducteurs que nous qualifierons de deuxième espèce expulse complètement le flux jusqu'à un champ H_{c1} puis le laisse pénétrer partiellement jusqu'à un deuxième champ H_{c2} où il se produit une transition de deuxième ordre vers l'état normal (fig. 1.b). On peut citer dans ce cas Nb, V, les



(a)

Courbe d'alimentation d'un supraconducteur de 1^{ère} espèce



(b)

Courbe d'alimentation d'un supraconducteur de 2^{ème} espèce.

FIG I:1

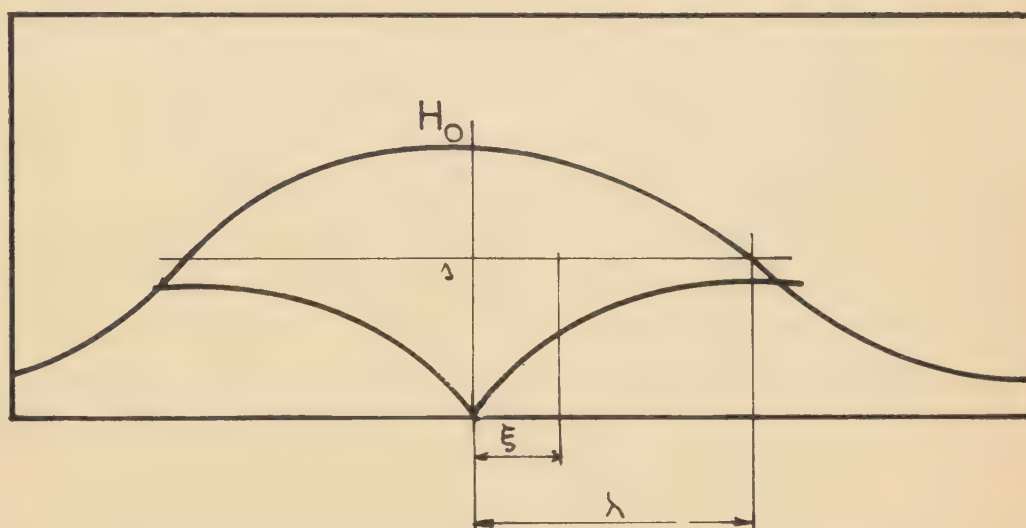
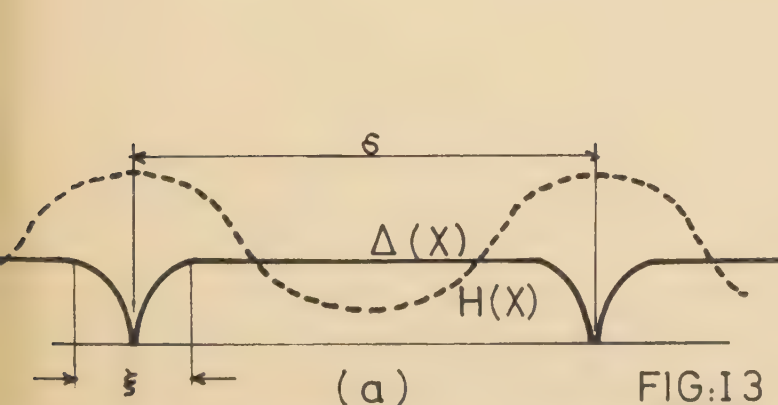
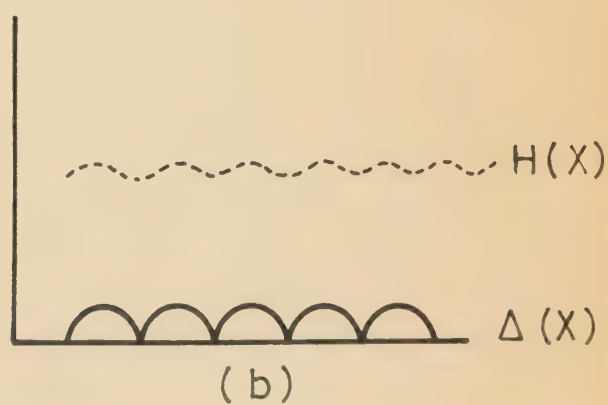


FIG I2: Variation du paramètre d'ordre et du champ magnétique dans un vortex isolé.



(a)

Paramètre d'ordre et champ magnétique au voisinage de H_{c1}



(b)

Paramètre d'ordre et champ magnétique au voisinage de H_{c2}

FIG:I3

composés V_3X et un grand nombre d'alliages. Le champ critique H_{c2} peut alors atteindre 10^3 à quelques 10^5 Gauss. Pour comprendre la possibilité de cette pénétration partielle il faut définir deux grandeurs :

1°) La longueur de pénétration λ . Depuis London on savait que même dans un supraconducteur de 1ère espèce le champ pénètre partiellement sur une distance λ à partir de la surface, λ est alors de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Pour un supraconducteur de deuxième espèce λ peut être beaucoup plus grand.

2°) La longueur de cohérence ξ_Δ . Lorsque le paramètre d'ordre varie de point en point ξ_Δ mesure la distance caractéristique sur laquelle se produisent les variations.

On compare ces deux grandeurs en faisant le rapport $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ appelé paramètre de Ginsburg-Landau. Si ce rapport est grand on peut faire pénétrer le flux sur des distances de l'ordre de λ à partir de régions normales qui doivent avoir des dimensions de l'ordre de ξ . On perd de l'énergie de condensation dans les régions normales mais on gagne beaucoup sur l'énergie magnétique. Ainsi il peut être énergétiquement favorable de laisser pénétrer partiellement le flux. Des calculs précis montrent qu'il faut $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$. Une telle situation a été observée en premier par Shubnikov (1937).

- b) Description microscopique.

Abrikosov (1957 a,b) a proposé une pénétration du champ sous la forme de filaments ou lignes de vortex, parallèles au champ magnétique appliqué. Chaque filament a un diamètre de l'ordre de ξ_Δ . Le paramètre d'ordre est nul au centre puis croît sur une distance de l'ordre de ξ_Δ à sa valeur d'équilibre en champ nul. Le champ est maximum au centre de la ligne et s'étend sur une distance de l'ordre de λ (fig. 2). Des courants annulaires encerclent la ligne de manière à écranter le champ à des distances $r \gtrsim \lambda$. Chaque filament contient un quantum de flux $\phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2$. Le nombre de lignes par cm^2 est donc lié à l'induction par $B = n \phi_0$. Cette densité de lignes n est le résultat d'un équilibre entre la pression magnétique extérieure et la répulsion des lignes deux à deux. Ces lignes s'ordonnent dans l'espace suivant un réseau triangulaire à deux dimensions (Matricon 1967, Kleiner 1964, Cribier 1967, Sarma 1967).

Au voisinage du premier champ critique H_{c1} , l'induction est faible il y a peu de lignes. La structure d'une ligne est voisine de celle d'une ligne isolée. Le paramètre d'ordre reste constant dans de grandes régions et le champ ne pénètre bien qu'au voisinage de la ligne (fig. 3.a).

Au voisinage de H_{c2} et dans le domaine de validité des équations de Ginsburg-Landau $T \approx T_c$ on connaît la solution exacte du paramètre d'ordre et du champ magnétique. Ce champ pénètre bien partout et le paramètre d'ordre a une faible valeur dans tout l'échantillon (fig. 3.b). Cette solution valable au voisinage de la température critique T_c a été étendue à toute température dans les supraconducteurs dits "sales", c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen des électrons ℓ est nettement plus petit que ξ_0 la distance de cohérence* du matériau propre (De Gennes 1964, Maki 1964 a,b). Elle a été ensuite généralisée aux supraconducteurs "propres" ($\ell \gg \xi_0$) par Maki et Tsuzuki (1965) puis au cas d'un libre parcours moyen quelconque par Werthamer et al. 1966. Aujourd'hui aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, il semble confirmé que la pénétration du champ se fait par l'intermédiaire de lignes de flux qui forment une structure ordonnée.

II. - EXCITATIONS ELECTRONIQUES ET EQUATIONS DE BOGOLUBOV.

a) Nous voulons maintenant décrire les états excités des supraconducteurs en présence du champ magnétique. Depuis B.C.S. (Bardeen et al 1957) on connaît le spectre des excitations dans le cas où le champ magnétique est nul et le paramètre d'ordre constant. Si ξ_k est l'énergie, comptée à partir du niveau de Fermi, des excitations dans le métal normal

$$\xi_k = \frac{k^2}{2m} - \frac{k_F^2}{2m} \quad **$$

nous avons pour le supraconducteur

* Il ne faut pas confondre $\xi_0 = 0,18 \, v_F / T_c$ quantité indépendante de la température qui mesure la portée des corrélations de position dans la phase supraconductrice et ξ_Δ qui est la portée des variations spatiales du paramètre d'ordre et dépend de la température.

** Dans toute cette thèse nous ferons $\hbar = 1$.

$$\epsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_{\text{BCS}}^2} \quad (\text{I.1})$$

Le spectre présente une bande d'énergie interdite de largeur Δ_{BCS} .

Dans le cas plus général où le paramètre d'ordre varie dans l'espace et en présence d'un champ magnétique, Bogolubov a montré que les énergies d'excitations étaient les valeurs propres positives du système.

$$\epsilon_n u_n(r) = H_0 u_n(r) + \Delta(r) v_n(r) \quad (\text{I.2})$$

$$\epsilon_n v_n(r) = H_0^* v_n(r) + \Delta^*(r) u_n(r)$$

où nous avons posé

$$H_0 = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{eA}{c} \right)^2 + u_0 - E_F \quad (\text{I.3})$$

A est le potentiel vecteur. $u_0(r)$ est un potentiel à un électron qui peut décrire par exemple les effets du potentiel cristallin, des surfaces, des impuretés etc ...

Δ doit être choisi de manière self-consistante et à la température T nous avons :

$$\Delta(r) = \sum_n u_n(r) v_n^*(r) \left[1 - 2f(\epsilon_n) \right] \quad (\text{I.4})$$

où f est la fonction de Fermi.

I. - EXCITATIONS ELECTRONIQUES DANS LES SUPRACONDUCTEURS PURS AU VOISINAGE DE H_{c1} .

Dans cette section nous ne considérons que des supraconducteurs purs, c'est-à-dire où le libre parcours moyen ℓ des électrons est beaucoup plus grand que la longueur de cohérence. A l'aide des équations de Bogolubov nous allons étudier les états excités du supraconducteur au voisinage du premier champ

critique H_{c1} pour des matériaux de grand κ . Par exemple cette situation serait réalisée par les matériaux suffisamment purs et stoechiométriques de la série V_3Ga , V_3Si etc ... Tout d'abord nous décrivons le modèle employé. Puis nous étudions dans ce modèle les excitations et nous calculons leur densité d'états. Caroli, De Gennes, Matricon (1964) avaient montré qu'il existe des excitations électroniques très proches de l'énergie de Fermi. Nous nous intéressons ici à celles d'énergie voisine de la bande interdite Δ_{BCS} et nous montrons que le spectre est perturbé par rapport à celui de B.C.S.

a) - Le modèle.

L'état mixte est caractérisé par un réseau régulier de lignes de flux. Ces lignes sont parallèles au champ magnétique et sont constituées par un "cœur" (cylindre de rayon ξ_Δ où le paramètre d'ordre est fortement modifié) entouré d'une région de supercourants s'étendant sur une distance λ . Dans un échantillon où le paramètre de Ginsbrug-Landau $\kappa = \lambda/\xi$ est nettement plus grand que 1, pour des champs $H > H_{c1}$, la distance moyenne d entre lignes de vortex, qui est de l'ordre de λ , est grande devant ξ . Les régions des coeurs occupent alors une fraction négligeable du volume. Cette remarque nous permet de calculer la plupart des excitations (Cyrot 1965). En effet si l'on néglige les excitations qui sont localisées dans un rayon $r < \xi_\Delta$ au voisinage d'une ligne, nous allons pouvoir décrire les régions des coeurs durs par des singularités dans le champ des vitesses superfluides. C'est le modèle de London (1950) dans lequel le champ est alors régi par les équations (De Gennes Matricon 1964) :

$$h + \lambda_L^2 \text{rot rot } h = \phi_0 \sum_i \delta_2(r - r_i) \quad (I.5)$$

$$\text{avec } \lambda_L = \frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^2} \quad \phi_0 = \frac{ch}{2e}$$

λ_L est la longueur de pénétration de London et ϕ_0 le quantum de flux. Lorsque le second membre est nul l'équation I.5 est l'équation de London pour le courant superfluide. Les fonctions δ_2 décrivent les singularités associées aux coeurs durs.

Nous ferons aussi l'hypothèse que $|\Delta|$ est constant dans l'échantillon. Ceci revient à négliger les variations de $|\Delta|$ sur des distances de l'ordre de ξ_Δ autour des lignes où $|\Delta|$ tend vers zéro. Plus précisément au moins dans la région calculée par Abrikosov ($T \approx T_c$) $|\Delta|$ ne diffère de la valeur Δ_{BCS} en champ nul que par des termes de l'ordre de $1/r^2$ alors que les effets que nous calculons sont d'ordre $1/r$. Par contre nous tenons compte exactement de la phase du paramètre d'ordre. Les énergies d'excitation sont alors les valeurs propres positives des équations de Bogolubov.

$$\begin{aligned} \epsilon u(r) &= \left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{eA}{c} \right)^2 - E_F \right] u(r) + \Delta(r) v(r) \\ \epsilon v(r) &= - \left[\frac{1}{2m} \left(p + \frac{eA}{c} \right)^2 - E_F \right] v(r) + \Delta^*(r) u(r) \end{aligned} \quad (I.6)$$

en posant $\Delta = |\Delta| e^{i\phi}$ la transformation $u = u_1 e^{i\phi/2}$ $v = v_1 e^{-i\phi/2}$ donne

$$\begin{aligned} \epsilon u_1 &= \left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{eA}{c} + \frac{1}{2} \nabla \phi \right)^2 - E_F \right] u_1 + |\Delta| v_1 \\ \epsilon v_1 &= - \left[\frac{1}{2m} \left(p + \frac{eA}{c} - \frac{1}{2} \nabla \phi \right)^2 - E_F \right] v_1 + |\Delta| u_1 \end{aligned} \quad (I.7)$$

la quantité $v_s = \frac{1}{m} \left(\frac{eA}{c} - \frac{1}{2} \nabla \phi \right)$ peut être interprétée comme la vitesse d'écoulement des électrons superfluides. Hors des coeurs durs elle varie à l'échelle de λ_L ou de $d \gg \xi$. Les excitations ont des extensions spatiales de l'ordre de ξ ceci va nous permettre de les calculer de la manière suivante : nous découpons l'espace en cellules de dimensions grandes par rapport à ξ mais petites par rapport à λ_L ou d . Dans chaque cellule le superfluide est pratiquement en translation uniforme. Les excitations y sont les mêmes que dans un milieu infini puisque les dimensions des cellules sont grandes par rapport à ξ . Nous calculons ce spectre et ensuite nous superposons les contributions de toutes les cellules. Notons tout de suite que cette méthode ne nous permet pas de calculer les excitations localisées au voisinage du coeur des lignes. Nous y reviendrons après en montrant qu'elles sont peu nombreuses et de plus basse énergie.

b) - Structure des excitations pour un superfluide en translation uniforme.

Le problème est de trouver les énergies d'excitations dans un superfluide en translation uniforme $v_s = \frac{q}{m}$. Ce sont les valeurs propres positives du système

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 u(r) + |\Delta| e^{2iqr} v(r) = (\epsilon + E_F) u(r)$$

$$\frac{1}{2m} \nabla^2 v(r) + |\Delta| e^{-2iqr} u(r) = (\epsilon - E_F) v(r)$$

on pose $u = U e^{i(k+q)r}$

$v = V e^{i(k-q)r}$

$$\frac{1}{2m} (q + k)^2 U + |\Delta| V = (\epsilon + E_F) U$$

$$-\frac{1}{2m} (k - q)^2 V + |\Delta| U = (\epsilon - E_F) V$$

la résolution du système donne le spectre d'excitations

$$\epsilon_k = v_s k_z + \sqrt{\frac{1}{4m^2} (k^2 - k_F^2 + q^2)^2 + \Delta^2}$$

Le terme en q sous le radical est négligeable en pratique car q est au maximum de l'ordre de $\frac{\Delta}{v_F}$.

$$\epsilon_k = v_s k_z + \sqrt{\frac{1}{4m^2} (k^2 - k_F^2)^2 + \Delta^2} \quad (I.8)$$

le gap est donc diminué et anisotrope

$$\epsilon_{\min} = \Delta - p_F v_s.$$

Les surfaces d'énergies constantes sont peu modifiées si $\epsilon > \Delta + p_F v_s$ si $\Delta - p_F v_s < \epsilon < \Delta + p_F v_s$ il n'y a de solution que si $k_z \sim \frac{\epsilon - \Delta}{v}$. Les surfaces perdent leur symétrie sphérique. La densité des états d'excitation par cm^3 et par unité d'énergie est

$$N_{v_s}(\epsilon) = \frac{N_0}{p_F v_s} \sqrt{(\epsilon + p_F v_s)^2 - \Delta^2} \quad \text{si } \Delta - p_F v_s < \epsilon < \Delta + p_F v_s. \quad (\text{I.9})$$

$$= \frac{N_0}{p_F v_s} \left[\sqrt{(\epsilon + p_F v_s)^2 - \Delta^2} - \sqrt{(\epsilon - p_F v_s)^2 - \Delta^2} \right] \quad \text{si } \epsilon > \Delta + p_F v_s$$

où $N_0 = \frac{m k_F}{2\pi^2}$. Dans la limite $v_s = 0$ on retrouve la densité classique

$$N(\epsilon) = 2 N_0 \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2}}$$

c) - Loi de répartition des vitesses.

La densité des états d'excitation d'un supraconducteur lorsqu'on a une structure en lignes de tourbillon où v_s varie d'un point à un autre s'obtient en sommant toutes les excitations provenant des différentes cellules. Nous devons donc déterminer la probabilité d'avoir une valeur donnée de v_s soit :

$$P(v_s) = \int \frac{dx dy}{A} \delta(v_s(x,y) - v_s)$$

où l'intégrale est étendue à la surface A de la maille formée par les lignes de tourbillon. La vitesse est reliée au champ magnétique par

$$4 \frac{\pi}{c} n_s e v = \text{roth } h \quad (\text{I.10})$$

les équations (I.5) et (I.10) permettent de calculer P. La contribution la plus

importante à la densité d'états proviendra dans notre cas des faibles valeurs de v_s c'est-à-dire celles rencontrées près du centre de la maille à égale distance des lignes où h est minimum et $v_s = 0$.

En développant h au voisinage du minimum en série de Taylor

$$h(x,y) = h_{\min} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} x^2 + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} y^2 \right) = h_{\min} + \frac{1}{4} (\nabla^2 h)_{\min} r^2$$

(où r est la distance au minimum).

$$\text{D'après l'équation (I.5)} \quad (\nabla^2 h)_{\min} = \frac{1}{\lambda_L^2} h_{\min}$$

D'autre part, la vitesse v_s est reliée à h par

$$|v| = \frac{c}{4\pi ne} |\nabla h|$$

$$\text{nous obtenons donc pour } P(v_s) = \frac{1}{A} 2\pi r \frac{dr}{dv_s}$$

$$P(v_s) = \frac{8\sqrt{3}}{\pi} \frac{d^2}{Q^2} \quad A = \frac{\sqrt{3} d^2}{2}$$

on a posé $h_{\min} = \frac{\phi_0}{2A} Q$. Dès que les lignes sont suffisamment serrées $H \gg H_{c1}$ h est pratiquement uniforme et $Q = 1$.

Les valeurs de v_s voisines de la vitesse critique $\frac{\Delta}{P_F}$ sont obtenues près des lignes de tourbillon. Comme $d \gg \xi$ on peut calculer $\tilde{h}$ en ne tenant compte que d'une seule ligne et obtenir ainsi $P(v_s)$ pour les grandes valeurs de v_s

$$h = \frac{\phi_0}{2\pi \lambda_L^2} \log \frac{\lambda_L}{r} \quad r \ll \lambda_L$$

$$P(v_s) \rightarrow \frac{\pi}{4A} \frac{1}{v_s^2} \frac{1}{v_s^3} \quad (v_s \sim \frac{\Delta}{P_F})$$

Nous prendrons comme approximation pour P

$$P(v_s) = \frac{8\sqrt{3}}{\pi} \frac{d^2}{Q^2} m^2 \frac{v_s}{1 + \alpha v_s^4}$$

Le calcul ne tenant pas compte de la structure exacte du coeur dur il faut couper P aux grandes valeurs de v_s $v_s < v_c$ comme $P(v_s)$ décroît en v_s^{-3} et que cette région de v_s contribue peu aux excitations $\epsilon \approx \Delta$ nous pouvons déterminer α par la condition

$$\int_0^\infty P(v_s) dv_s = 1$$

$$d'où \quad \sqrt{\alpha} = 2 \sqrt{3} \frac{d^2}{Q^2} m^2$$

La probabilité d'avoir une valeur donnée v_s de la vitesse superfluide dans un matériau de deuxième espèce en présence d'un champ magnétique $H > H_{c1}$ est

$$P(v_s) = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{Q^2}{\pi} \frac{1}{v_c} \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 \frac{v_s/v_c}{(v_s/v_c)^4 + \frac{4}{3} Q^4 (\xi/d)^4}$$

d) Densité d'état en présence de lignes de tourbillon.

Nous sommions les excitations provenant des différentes cellules. La densité est alors

$$N(\epsilon) = \int_0^\infty N_{v_s}(\epsilon) P(v_s) dv_s$$

(I.11)

$$N(\epsilon) = \frac{8}{\sqrt{3}\pi} N_0 Q^2 (\xi/d)^2 F\left(\frac{\xi}{d}, \frac{\epsilon}{\Delta}\right)$$

avec

$$\begin{aligned}
 F\left(\frac{\xi}{d}, \frac{\varepsilon}{\Delta}\right) &= \int_0^1 dx \frac{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} + x\right)^2 - 1}}{x^4 + \frac{4}{3} Q^4 \left(\frac{\xi}{d}\right)^4} \quad \text{si } \varepsilon < \Delta \\
 &= \int_0^{\frac{\varepsilon}{\Delta} - 1} dx \frac{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} + x\right)^2 - 1} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} - x\right)^2 - 1}}{x^4 + \frac{4}{3} Q^4 \left(\frac{\xi}{d}\right)^4} + \int_{\frac{\varepsilon}{\Delta} - 1}^1 dx \frac{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} + x\right)^2 - 1}}{x^4 + \frac{4}{3} Q^4 \left(\frac{\xi}{d}\right)^4} \quad \Delta < \varepsilon < 2\Delta \\
 &= \int_0^1 dx \frac{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} + x\right)^2 - 1} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} - x\right)^2 - 1}}{x^4 + \frac{4}{3} Q^4 \left(\frac{\xi}{d}\right)^4} \quad \varepsilon > 2\Delta \quad (I.12)
 \end{aligned}$$

Le calcul numérique a été effectué pour différentes valeurs de ξ/d en prenant $Q = 1$ (ce qui est correct dès que H est supérieur à $3 H_{c1}$). Les résultats sont représentés sur la figure (4). Au lieu de trouver un pic infini à $\varepsilon = \Delta$ on trouve un maximum aigu. Tant que la température n'est pas trop faible par rapport à Δ ce sont les excitations d'énergie voisine de ce maximum qui seront importantes. Dans la limite $\xi \ll d$ qui est pratiquement toujours réalisée avec les matériaux de la série V_3Ga , V_3Si ... on peut développer (I.11) au premier ordre significatif en ξ/d . On obtient la formule explicite

$$\begin{aligned}
 N(\varepsilon) &= \frac{4}{\sqrt{3}} N_0 Q^2 \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 \frac{\Delta^4 \varepsilon}{(\Delta^2 - \varepsilon^2)^{5/2}} \quad \text{pour } \varepsilon < \Delta \\
 &= 2N_0 \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}} \left[1 - \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{Q^2}{\pi} \frac{\Delta^4}{(\varepsilon^2 - \Delta^2)^2} \left(\frac{\xi}{d}\right)^2 \log \frac{\xi}{d} \right] \quad \text{pour } \varepsilon > \Delta
 \end{aligned}$$

Au voisinage immédiat de $\varepsilon = \Delta$ il faut garder la formule complète (I.11). Les corrections à la densité d'états sont essentiellement d'ordre $\left(\frac{\xi}{d}\right)^2$. En prenant

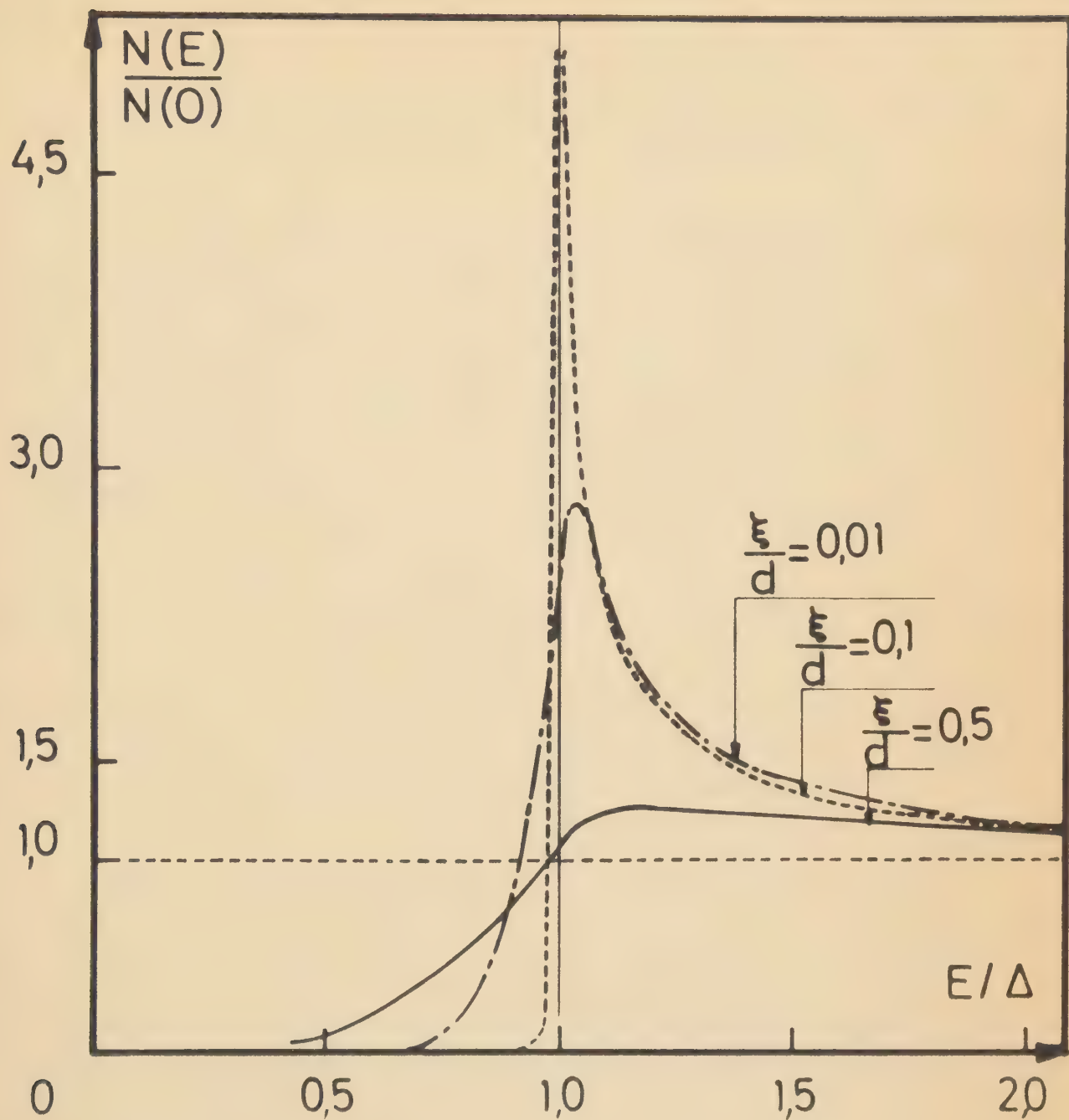


FIG 14 : Courbe de la densité d'états des excitations en fonction de l'énergie pour différentes valeurs du rapport ξ/d



la valeur proposée par Goodmann (1962) pour $V_3 G_2 \xi = 50 \text{ \AA}$ et une induction $B = 30.000 \text{ gauss}$ ($\frac{\xi}{d}$)² est de l'ordre de 5.10^{-3} donc très faible.

Le calcul de la densité d'états reste valable à toutes températures $T < T_c$ en utilisant pour Δ , ξ et λ leur valeur à la température T .

- e) Excitations localisées au coeur de la ligne (Caroli et al. 1964)

Notre modèle ne permet pas de décrire les excitations localisées au coeur de la ligne. Il faut tenir compte de la forme exacte du paramètre d'ordre. Par contre la distance entre ligne est très supérieure à ξ c'est-à-dire le rayon des états. A une très bonne approximation nous pouvons considérer les lignes comme indépendantes et calculer les excitations autour d'une ligne isolée. Le potentiel de paires a alors la forme (Abrikosov 1957) :

$$\Delta = \Delta(r) e^{i\theta} \quad (r, \theta) \text{ coordonnées polaires autour de la ligne}$$

$\Delta(r)$ est réel, nul pour $r = 0$, linéaire pour $r \ll \xi$ et tend vers la limite Δ_{BCS} pour $r \gg \xi$. Dans ce "puits de potentiel" de largeur ξ on peut prévoir que les états de plus basse énergie auront une énergie de l'ordre de

$$\frac{1}{2m \xi^2} \sim \frac{\Delta^2}{E_F}$$

Il existera donc des états d'énergie beaucoup plus basse que ceux que nous avons calculés dans notre modèle. Ces états sont fortement localisés au coeur des lignes. La bande d'énergie interdite du supraconducteur est donc très fortement réduite. La densité de ces états sera par contre faible car proportionnelle au nombre de lignes, c'est-à-dire $\frac{B}{Hc_2} \xi^2$. Pour une ligne, le nombre d'états doit être de l'ordre de ceux d'un cylindre de métal normal de rayon ξ , c'est-à-dire $N_0 \xi^2$. La contribution totale de ces états est donc :

$$N(\epsilon) \approx N_0 \frac{B}{Hc_2}$$

La résolution des équations de Bogolubov permet de justifier ces résultats (Caroli C., De Gennes, Matricon, 1964). Nous ne donnerons pas la démonstration ici. La densité d'états qui en résulte est faible. Mais ces excitations de très basse énergie peuvent jouer un rôle important par exemple en donnant un terme linéaire en fonction de la température pour la chaleur spécifique, ou en permettant un mécanisme de relaxation nucléaire. Nous remettons ces discussions au chapitre III lorsque nous étudierons les propriétés des supraconducteurs dans la phase sans bande d'énergie interdite. Nous noterons cependant qu'à cause de la structure en chaîne des composés du genre V_3Si , il peut y avoir des complications et des effets d'anisotropie de la bande d'énergie interdite (Labbé 1967, De Gennes et Barisic 1968).

V. - EXCITATIONS DANS LES SUPRACONDUCTEURS AU VOISINAGE DU DEUXIEME CHAMP CRITIQUE H_{c2}

Le calcul séparé des excitations dans une structure périodique de lignes de tourbillon est un problème beaucoup plus délicat. On pourrait pourtant penser qu'il existe un théorème de Bloch pour les excitations du système. En effet, partant des équations de Bogolubov (I.6) et en se plaçant dans la jauge où le paramètre d'ordre est réel, on obtient (I.7). La solution d'Abrikosov pour le paramètre d'ordre est telle que son module est périodique. De même le courant superfluide v_s est aussi périodique. (I.7) commute donc avec l'opérateur translation et il existe des solutions de Bloch au système (I.7). Malheureusement les fonctions u et v doivent être uniformes dans la jauge employée par Abrikosov. Dans la jauge où Δ est réel, elles sont multipliées par -1 lorsqu'on tourne autour d'une ligne de tourbillon. Cette propriété n'est jamais satisfaite par des fonctions de Bloch.

Aussi nous ne calculerons pas séparément les excitations mais nous obtiendrons directement la densité d'états. Ceci ne demande pas la résolution intégrale du système (I.7). Nous décrirons d'abord la méthode employée qui est basée sur un développement en fonction du paramètre d'ordre. Nous appliquerons les résultats d'abord au cas des supraconducteurs sales puis au cas plus délicat des supraconducteurs propres. Dans les deux cas nous obtiendrons un supraconducteur sans bande d'énergie interdite.

- a) La méthode employée (de Gennes 1964).

Nos équations de départ sont celles de Bogolubov :

$$\begin{aligned} \epsilon u(r) &= \left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{eA}{c} \right)^2 - E_F \right] u(r) + V(r) u(r) + \Delta(r) v(r) \\ \epsilon v(r) &= - \left[\frac{1}{2m} \left(p + \frac{eA}{c} \right)^2 - E_F \right] v(r) - V(r) v(r) + \Delta^*(r) u(r) \end{aligned}$$

où $V(r)$ représente ici le potentiel dû aux impuretés. Nous récrivons ces équations sous forme matricielle :

$$\epsilon \hat{\psi} = \hat{H}_0 \hat{\psi} + \hat{\Delta} \hat{\psi} = \hat{H} \hat{\psi} \quad (I.12)$$

avec

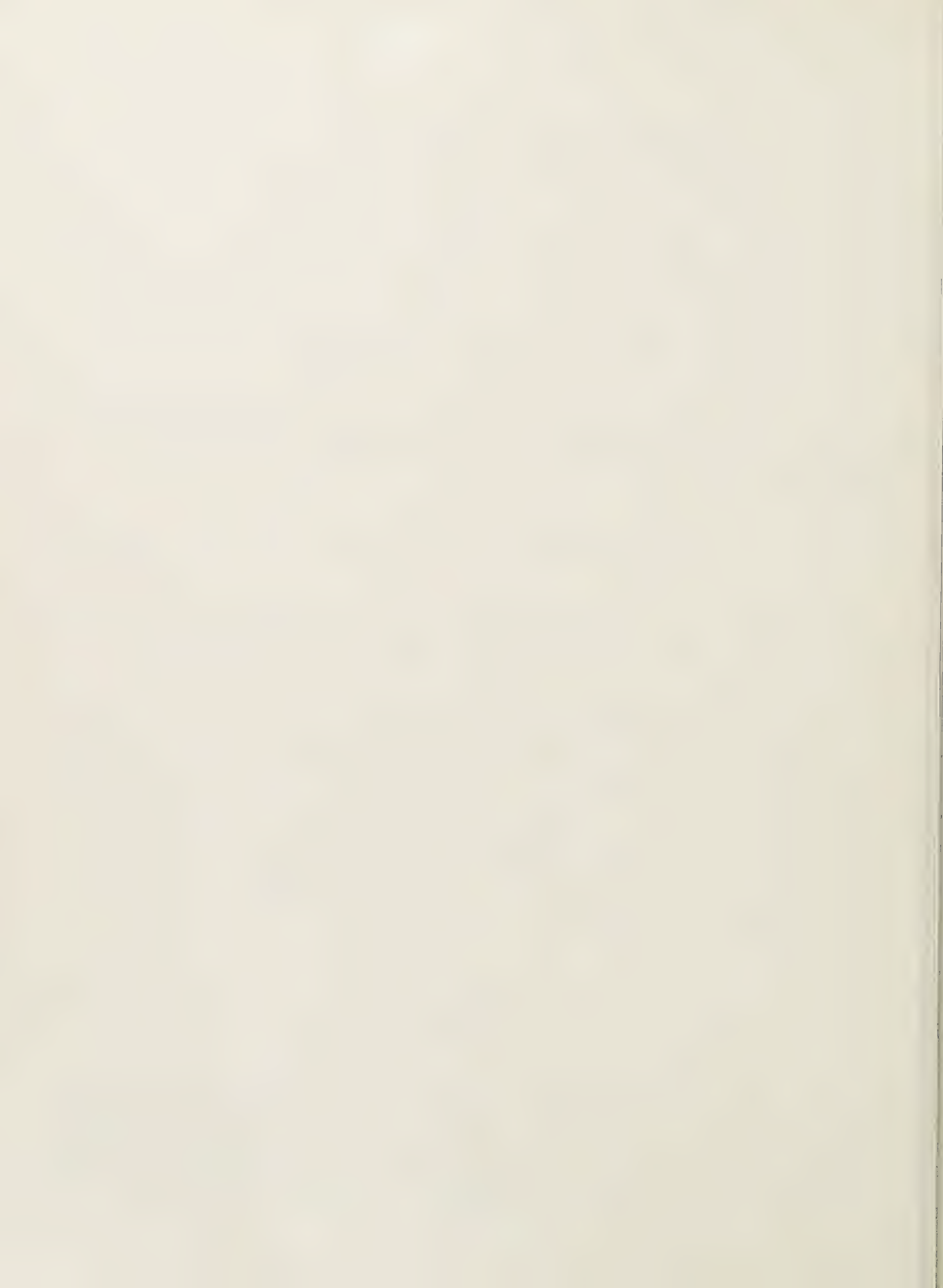
$$\hat{\psi} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad \hat{H}_0 = \begin{pmatrix} H_0 + V & 0 \\ 0 & H_0^* + V \end{pmatrix} \quad \hat{\Delta} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta^* & 0 \end{pmatrix}$$

Les énergies d'excitation du système sont les valeurs propres positives de l'équation (I.12). La transition à Hc_2 est du deuxième ordre et le paramètre d'ordre s'y annule. Au voisinage de cette transition pour $H \lesssim Hc_2$ nous allons supposer qu'il est petit et effectuer un développement en fonction de Δ pour calculer la densité d'états. Cette méthode nécessite deux remarques :

Pour un supraconducteur du type B.C.S. en l'absence de champ, la densité d'états s'écrit :

$$N(\epsilon) = N_0 \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2}} \quad (I.13)$$

Pour les petites énergies, $N(\epsilon)$ ne peut pas être développé en puissance de Δ même pour Δ petit. Ceci est dû à l'existence de la bande d'énergie interdite. Le potentiel de paires peut être traité comme une perturbation si (et seulement si) il n'y a pas de bande d'énergie interdite. Nous justifierons a posteriori



la possibilité dans notre cas.

L'intérêt de la méthode est en outre de tenir compte exactement de la diffusion par les impuretés. A l'ordre zéro en Δ nous avons par exemple :

$$u_n^0 = \begin{cases} w_n(r) & \text{si } \xi_n > 0 \\ 0 & \xi_n < 0 \end{cases} \quad v_n^0 = \begin{cases} 0 & \text{si } \xi_n > 0 \\ w_n^*(r) & \xi_n < 0 \end{cases}$$

avec
$$\frac{1}{2m} \left(p - \frac{eA}{c} \right)^2 w_n(r) + V(r) w_n(r) = (E_F + \xi_n) w_n(r) \quad (I.14)$$

Ceci est l'application d'une remarque d'Anderson : la diffusion par les impuretés ne doit pas être traitée en perturbation mais plutôt incluses dans la définition de la fonction d'onde à un électron. On forme alors les paires avec les états qui se déduisent par renversement du temps. Naturellement on ne connaît pas les fonctions w_n mais elles n'interviennent dans le résultat que sous la forme de combinaison d'éléments de matrices qui sont alors interprétables en fonction de corrélations à un électron dans le métal normal.

Pour calculer directement la densité d'états à partir de (I.12) nous considérons la matrice 2×2 $\frac{1}{\epsilon - H + i\eta}$. La densité d'états est donnée en fonction de l'élément 11 de cette matrice par :

$$N(\epsilon, r) = \frac{1}{\pi} \quad \text{Im} \leq r \quad \left| \frac{1}{\epsilon - H + i\eta} \right| \quad r \geq 1$$

Nous effectuons un développement en fonction de Δ

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon - H + i\eta} &= \frac{1}{\epsilon - H_0 + i\eta} + \frac{1}{\epsilon - H_0 + i\eta} \Delta \frac{1}{\epsilon - H_0 + i\eta} + \\ &+ \frac{1}{\epsilon - H_0 + i\eta} \Delta \frac{1}{\epsilon - H_0 + i\eta} \Delta \frac{1}{\epsilon - H + i\eta} + \dots \end{aligned}$$

Introduisons le système complet des vecteurs propres de H_0 :

$$\hat{H}_0 \hat{\psi}_n = \xi_n \hat{\psi}_n$$

Ce système n'est complet que si l'on tient compte des valeurs propres positives et négatives alors que les excitations du supraconducteur sont données par les seules valeurs propres positives des équations de Bogolubov. On obtient alors :

$$\epsilon, r) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\sum_m \frac{(w_m(r))^2}{\epsilon - \xi_m + i\eta} + \sum_{qmp} \frac{w_p(r)}{\epsilon - \xi_p + i\eta} \left[d_3 r_1 w_p^*(r_1) \Delta(r_1) w_q^*(r_1) \frac{1}{\epsilon + \xi_q + i\eta} \right. \right. \\ \left. \left. \int d_3 r_2 w_q(r_2) \Delta^*(r_2) w_n(r_2) \cdot \frac{w_n(r)}{\epsilon - \xi_n + i\eta} \right] \right\}$$

Cette formule donne la densité d'états à l'ordre 2 en Δ . Il n'y a pas de terme linéaire. Le premier terme représente la densité d'états du métal normal. Nous avons alors à calculer des éléments de matrice entre états w_p^+ et w_q^* . Manifestement ce ne sont pas des éléments habituels aussi nous introduisons un opérateur K qui par définition change une fonction en son complexe conjugué. Nous avons alors :

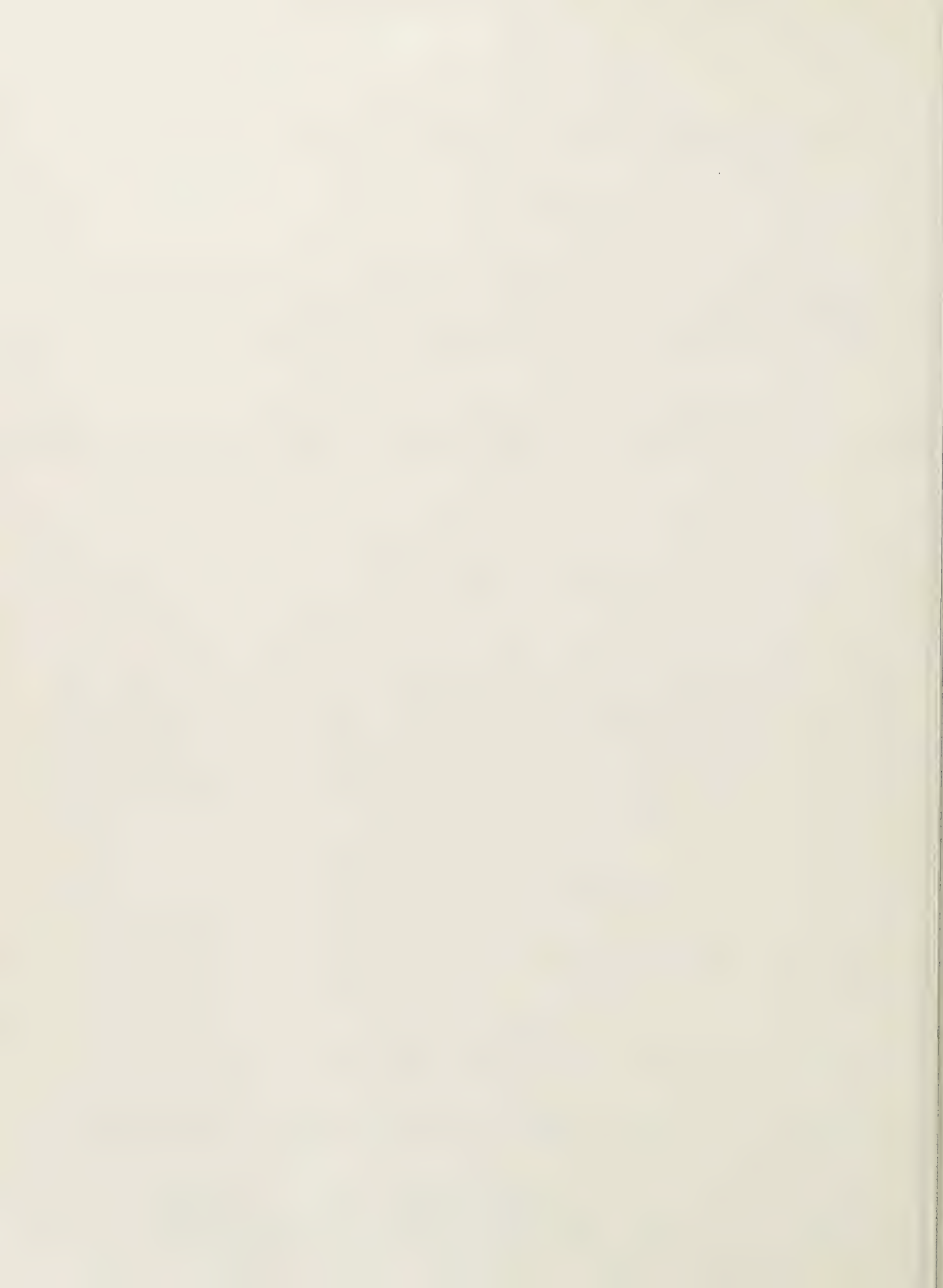
$$w_n^*(r_1) w_m^*(r_1) = \langle n | \delta(r - r_1) K | m \rangle$$

où $\langle n | \dots | m \rangle$ est un élément de matrice entre fonction d'onde à un électron dans le métal normal. De même

$$w_n(r_2) w_n(r_2) = \langle n | K^+ \delta(r' - r_2) | m \rangle$$

La correction à la densité d'états du métal normal s'écrit alors simplement

$$N(\epsilon) - N_0 = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{mpq} \frac{\langle q | K^+ \Delta^* | n \rangle \langle n | \delta(r' - r) | p \rangle \langle p | \Delta K | q \rangle}{(\epsilon - \xi_p + i\eta) (\epsilon + \xi_q + i\eta) (\epsilon - \xi_n + i\eta)}$$



Nous introduisons la fonction :

$$S(r_1, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{N_0} \sum_{npq} \langle q | K^+ \Delta^* | n \rangle \langle n | \delta(r' - r) | p \rangle \langle p | \Delta K | q \rangle \delta(\xi - \xi_p) \times \\ \times \delta(\xi_q - \xi_p - \omega_1) \delta(\xi_n - \xi_q - \omega_2)$$

et sa transformée de Fourier :

$$S(r, t_1, t_2) = \int S(r, \omega_1, \omega_2) e^{-i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2 t_2} \\ = \langle K^+(t_2) \Delta^*(r(t_2)) \delta(r - r(t=0)) \Delta(r(t_1)) K(t_1) \rangle$$

où le signe $\langle \dots \rangle$ signifie moyenne sur les états à un électron au niveau de Fermi. On obtient alors :

$$N(\epsilon, r) - N_0 = -N_0 V \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 S(r, t_1, t_2) e^{2i\epsilon(t_1 - t_2)} \quad (I.15)$$

Cette formule due à De Gennes (1964) relie la densité d'états calculée à l'ordre deux en Δ , à une fonction de corrélation $S(r, t_1, t_2)$ que nous allons maintenant étudier. Notons d'abord que cette formule est tout à fait générale et s'applique dans tous les cas où un développement en puissance de Δ est permis.

Pour calculer $S(r, t_1, t_2)$ nous remarquons que toutes les distances caractéristiques du supraconducteur sont grandes devant la longueur d'onde de Fermi. Aussi nous allons traiter l'opérateur K classiquement.

$$\frac{dK}{dt} = i [H, K] = i [A, p + p \cdot A]$$

Nous négligeons la non commutation de A et p . On obtient alors :

$$K(t) = K(0) e^{2ie/c \int_{r(0)}^{r(t_1)} A \cdot dr} \quad (I.16)$$

L'intégrale est prise le long d'une trajectoire à un électron dans le métal normal entre les temps 0 et t. La fonction $S(r, t_1, t_2)$ peut alors être interprétée de la manière suivante : nous considérons toutes les trajectoires partant de $r(t_1)$ au temps t_1 passant en r au temps $t = 0$ et arrivant en $r(t_2)$ au temps t_2 . Par exemple dans le cas d'un métal infini et propre il y a une seule trajectoire si les trois points sont alignés. Pour un métal sale, il y en a une infinité due au mouvement désordonné de l'électron à cause des collisions sur les impuretés. Pour chacune des trajectoires nous calculons l'intégrale de phase de l'opérateur K et nous sommes sur toutes les trajectoires chacune étant affectée d'un poids proportionnel à sa probabilité d'arriver. Le calcul de la fonction $S(r, t_1, t_2)$ dépend donc du problème traité et nous allons distinguer les deux cas :

- métal sale : c'est-à-dire libre parcours moyen des électrons petit devant la longueur de cohérence $\ell \ll \xi_0$.

- métal propre : c'est-à-dire $\ell \gg \xi_0$.

- b) Cas des matériaux sales.

Nous ne discuterons pas ce cas en détail car cette densité d'états calculée par De Gennes (1964) a fait l'occasion de nombreuses discussions et vérifications expérimentales (Guyon 1965). Nous ferons seulement quelques remarques pour pouvoir comparer les deux limites propre et sale.

De Gennes obtient pour la densité d'état (fig. 5) :

$$\frac{n(\epsilon)}{N_0} = 1 + 2 |\Delta(r)|^2 \tau_K^2 \frac{-1 + (2\epsilon \tau_K)^2}{[1 + (2\epsilon \tau_K)^2]^2} \quad (I.17)$$

avec $\frac{1}{\tau_K} = 2\pi D \frac{Hc_2(T)}{\Phi_0}$ $D = \frac{1}{3} v_F \ell$

Cette densité d'états est évidemment sans bande d'énergie interdite. Le développement converge même pour $\epsilon = 0$. La raison provient du comportement de la fonction $S(r, t_1, t_2)$. A cause des collisions sur les impuretés elle obéit à une équation de type diffusion et décroît exponentiellement avec le temps en e^{-t/τ_K} . L'éq. I.5 converge alors et on peut montrer que le développement est fait en puissance de $\tau_K \Delta$. La formule I.17 est donc valable pour $\tau_K \Delta \ll 1$ c'est-à-dire pour un champ magnétique suffisamment près de $H_{c2}(T)$.

Citons maintenant deux propriétés importantes de $N(\epsilon)$.

L'échelle des énergies sur lesquelles la densité d'états est perturbée par rapport à l'état normal est donnée par $1/\tau_K$. C'est une fonction uniquement de la température. Ce comportement est différent de celui d'un supraconducteur B.C.S. ou une modification de Δ affecte l'échelle des énergies.

La déviation $\frac{N(\epsilon) - N_0}{N}$ est proportionnelle à $|\Delta|^2$. $|\Delta|^2$ est une mesure de la supraconductivité résiduelle.

- c) Supraconducteurs propres.

Nous allons maintenant traiter l'autre cas limite et nous supposons le libre parcours moyen infini. Nous adoptons la même méthode pour calculer la densité d'états des excitations. La situation est plus délicate que dans le cas "sale" car nous devons nous attendre :

- à des effets d'anisotropie. Les énergies des excitations vont dépendre de leur direction par rapport au champ magnétique. Dans le cas "sale" le processus de diffusion sur les impuretés moyenne les propriétés sur toutes les directions et le champ magnétique n'apparaît plus comme une direction privilégiée.

- La validité du développement en puissance de Δ va être limitée aux excitations qui ne sont pas parallèles au champ magnétique (Cyrot, Maki, 1967). Il n'y a plus de collisions sur les impuretés et les trajectoires électroniques sont des droites. La décroissance exponentielle avec le temps de la fonction de corrélation sera due à un autre processus. Pour un réseau de tourbillons, le facteur $\Delta(r) e^{i \int A d\ell}$ qui figure dans la fonction de corrélation va osciller rapidement le long d'une trajectoire. (La phase change d'environ 2π pour une

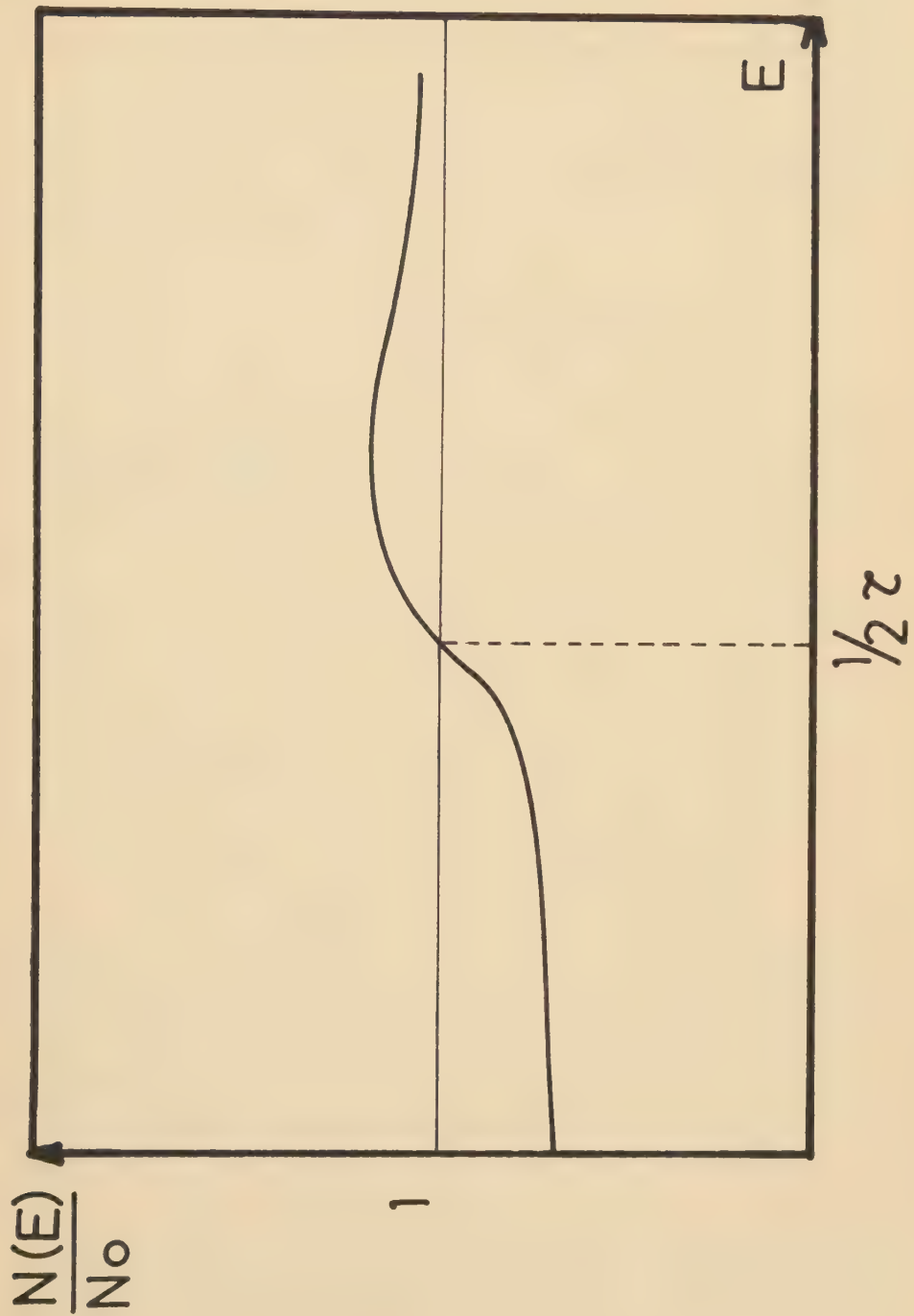


FIG: I 5

distance parcourue comparable à la distance d entre vortex). Pour cette raison $S(t) \rightarrow 0$ pour $t \rightarrow \infty$. Mais cette limite n'est atteinte que pour les excitations qui ne sont pas parallèles au champ magnétique et notre développement ne converge que pour ces excitations. Nous serons donc amenés à définir une densité d'états directionnelle $N(\epsilon, \theta)$ pour les excitations qui font un angle θ avec le champ magnétique. Nous traiterons d'abord le cas où θ n'est pas trop petit à l'aide du développement (I.15) puis nous considèrerons séparément le cas des excitations presque parallèles au champ magnétique. Enfin nous calculerons la densité d'états totale :

$$N(\epsilon) = \int d\theta N(\epsilon, \theta)$$

1°) - Densité d'états directionnelle.

La densité d'états totale est donnée à partir de l'équation (I.15) :

$$\frac{N(\epsilon)}{N_0} = 1 - 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty t dt S(t) e^{2i\epsilon t} \quad (\text{I.18})$$

où $S(t)$ est une moyenne sur les trajectoires électroniques reliant deux points 1 et 2 en un temps t :

$$S(t) = \langle \Delta(1) e^{2i\pi/\phi_0 \int_1^2 A \cdot d\ell} \Delta^*(2) \rangle$$

L'intégrale de phase $\int_1^2 A \cdot d\ell$ est prise le long de la trajectoire correspondante. Dans la plupart des cas réels le rayon cyclotron est grand devant la longueur de cohérence et les trajectoires sont des droites. Pour Δ nous adoptons la forme d'Abrikosov. Nous avons alors :

$$S(t) = \frac{1}{\Omega} \int dr_1 dr_2 \Delta(r_1) \Delta^*(r_2) \frac{1}{4\pi R^2} \delta(R - v_F t) e^{2i\pi/\phi_0 \int_1^2 A \cdot d\ell} \quad (\text{I.19})$$

$R = |r_1 - r_2|$ vecteur de coordonnées sphériques r, θ, ϕ .

Ω volume du système.



Grâce à la forme explicite adoptée pour $\Delta(x,y)$ on peut effectuer une intégration partielle sur les points 1 et 2. On aboutit alors à :

$$S(t) = \frac{\langle |\Delta^2| \rangle}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp - \left[v_F t \sin \frac{\theta}{2\xi_T} \right]^2 = \frac{\Delta^2}{2} \int d\theta \sin \theta s(\theta, t) \quad (I.20)$$

avec $\langle |\Delta|^2 \rangle = \Delta^2 = \sqrt{\pi} |C_n|^2 \frac{\xi_T}{x_0}$

Δ^2 représente la valeur moyenne du carré du module du paramètre d'ordre dans tout l'échantillon.

Nous pouvons définir une densité d'états $N(\epsilon, \theta)$ pour les excitations qui font un angle θ avec le champ magnétique. (Nous remettons à plus tard la discussion physique de $N(\epsilon, \theta)$).

$$\frac{N(\epsilon, \theta)}{N_0} = \frac{1}{2} \left[1 - 2 \Delta^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty t dt S(\theta, t) e^{2i \epsilon t} \right] \quad (I.21)$$

En introduisant la transformée de Fourier $S(\theta, \omega)$ de $S(\theta, t)$ nous obtenons

$$\frac{N(\epsilon, \theta)}{N_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\Delta^2}{2} P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S(\theta, \omega) \frac{1}{(\epsilon - \omega)^2} \right] \quad (I.22)$$

avec

$$S(\theta, \omega) = \frac{2\xi}{\sqrt{\pi} v_F \sin \theta} \exp - \frac{4\xi^2 \omega^2}{v_F^2 \sin^2 \theta} \quad (I.23)$$

Cette forme mathématique relativement compliquée, de la densité d'états se révélera adaptée à la discussion que nous voulons faire.

α) $S(\theta, \omega)$ renferme toute la dépendance angulaire de la densité d'états. C'est une fonction qui varie fortement avec θ . On peut conclure que $N(\epsilon, \theta)$ présentera une forte anisotropie.

β) Il est nécessaire de considérer la convergence de ce développement. Excepté pour $\theta = 0$ $N(\epsilon, \theta)$ converge car $S(\theta, \omega)$ est régulier pour $\omega = 0$. Par contre pour $\theta = 0$ le développement diverge et n'est plus valable. Ceci suggère que pour les excitations parallèles au champ magnétique il existe une bande d'énergie interdite. Nous reviendrons plus tard sur ce cas.

γ) Il est pratique de récrire (I.22) en coordonnées réduites

$$N(\epsilon, \theta) = \frac{N_0}{2} \left[1 + \frac{4\xi^2 \Delta^2}{v_F^2 \sin^2 \theta} f\left(\frac{2\epsilon \xi}{v_F \sin \theta}\right) \right] \quad (I.24)$$

avec
$$f(x) = - \left(1 + \frac{x}{\pi^{1/2}} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{y - x} dx \right) = 2x e^{-x^2} \int_0^x e^{y^2} dy - 1$$

La densité d'états des excitations qui font un angle θ avec le champ magnétique s'exprime donc au moyen de l'unique fonction $f(x)$ qui est tracée sur la figure 6. Son allure générale est la même que pour un supraconducteur sale. $N(\theta, \epsilon)$ prend la valeur de l'état normal pour $x_0 = 0.025$ et atteint son maximum pour $x_1 = 1.52$ avec $f_{\max} = 0.285$. Le rapport x_1/x_0 est de 1.64 à comparer avec celui légèrement plus petit d'un supraconducteur sale ($\sqrt{3}$). De même le rapport $\frac{f(1.52)}{f(0)} = 0.285$ est deux fois plus grand que celui de la limite sale (1/8).

δ) Allure de $N(\epsilon, \theta)$ en fonction de θ . (fig. 7)

Pour les excitations perpendiculaires au champ magnétique le nombre des états de basse énergie est important. La variation relative du nombre d'états par rapport au métal normal est $(\Delta/\Delta_{BCS}(T))^2$. Lorsque θ décroît le nombre d'états de basse énergie diminue et le maximum de la courbe devient plus aigu. La forme de la courbe se rapproche d'une courbe de densité d'états B.C.S. Lorsque $\theta \rightarrow 0$ le développement n'est plus valable mais la variation de la forme de la courbe en fonction de θ suggère que l'on va obtenir une densité d'états du type B.C.S.

2°) - Excitations parallèles au champ magnétique.

La méthode que nous avons employée jusqu'à maintenant n'est pas valable et il faudrait résoudre exactement le problème sans supposer Δ petit. Pour éviter cette difficulté une méthode a été proposée par K. Maki (1967). Il a remarqué l'analogie de l'équation (I.22) avec le premier terme du développement de la densité d'états d'un supraconducteur du type B.C.S., parcouru par un courant uniforme. Ce développement n'est évidemment pas valable pour les petites énergies mais dans la mesure de sa validité, la même analogie se retrouve sur les termes d'ordre 4. Maki a alors supposé que (I.22) n'est que le développement, non valable pour $\theta = 0$, de

$$\frac{N(\epsilon, \theta)}{N_0} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S(\theta, \omega) \frac{\epsilon - \omega}{\sqrt{(\epsilon - \omega)^2 - \Delta^2}} \quad (I.25)$$

formule qui, elle, est valable pour toute valeur de θ .

La justification de (I.25) et la nature exacte des approximations faites n'est pas très claire. Cette formule peut aussi se dériver en utilisant une méthode analogue à l'approximation locale que nous avons employée au voisinage de H_{c1} . Cela montre d'une manière peut-être plus physique que l'équation I.25 est fondée sur une analogie entre un supraconducteur propre au voisinage de H_{c2} et un supraconducteur du type B.C.S. avec un courant uniforme q . $S(\theta, \omega)$ représente une certaine probabilité d'avoir $\omega = \frac{\hbar k}{m} \cdot q$

Nous voyons sur l'équation (I.25) que pour $\theta = 0$ la densité d'états est du type B.C.S. avec une bande d'énergie interdite $\Delta = \sqrt{\langle |\Delta|^2 \rangle}$. Les excitations parallèles au champ magnétique ne sentent pas l'effet du potentiel vecteur. Celles de basse énergie dans le supraconducteur se propagent donc perpendiculairement au champ magnétique comme pour un vortex isolé. Il est possible en supposant l'amplitude du paramètre d'ordre constant mais en tenant compte exactement de sa phase de trouver une fonction de Green approchée du système. Cette méthode employée par U. Brandt et al. (1967) conduit à une densité d'états qui s'exprime mathématiquement d'une manière assez compliquée mais dont les résultats numériques sont très voisins de ceux de Maki. Nous

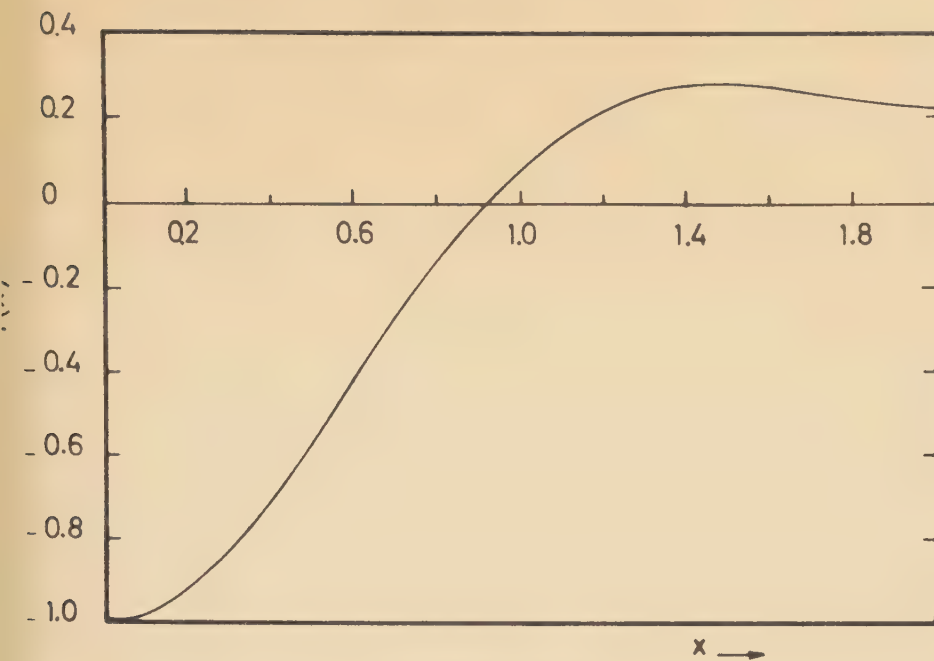


FIG I 6

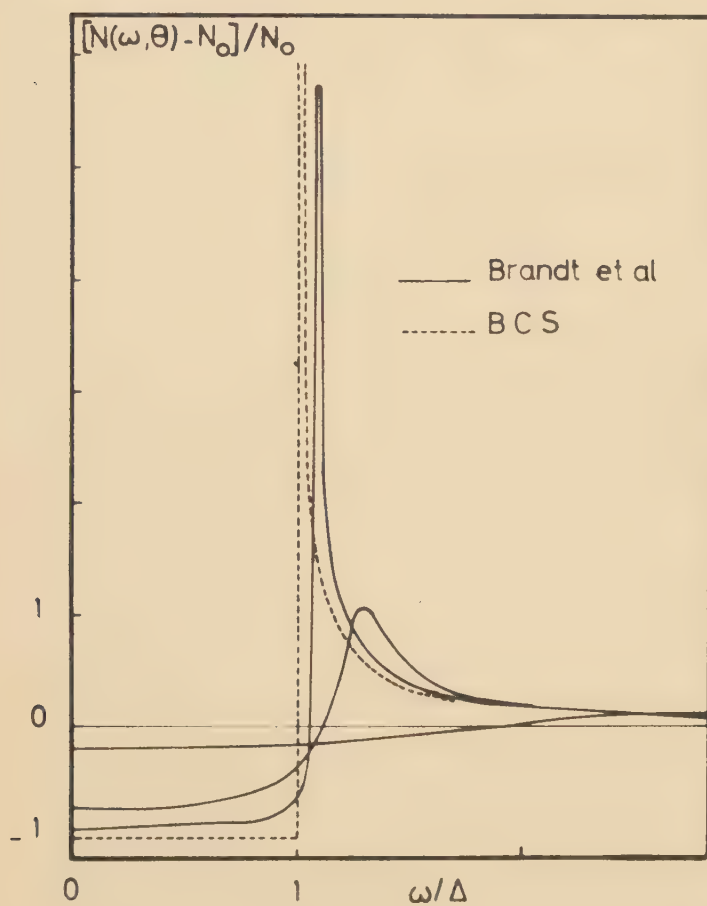


FIG I 7 : Densité d'états directionnelles en fonction de θ (cas $l \gg \xi_0$)

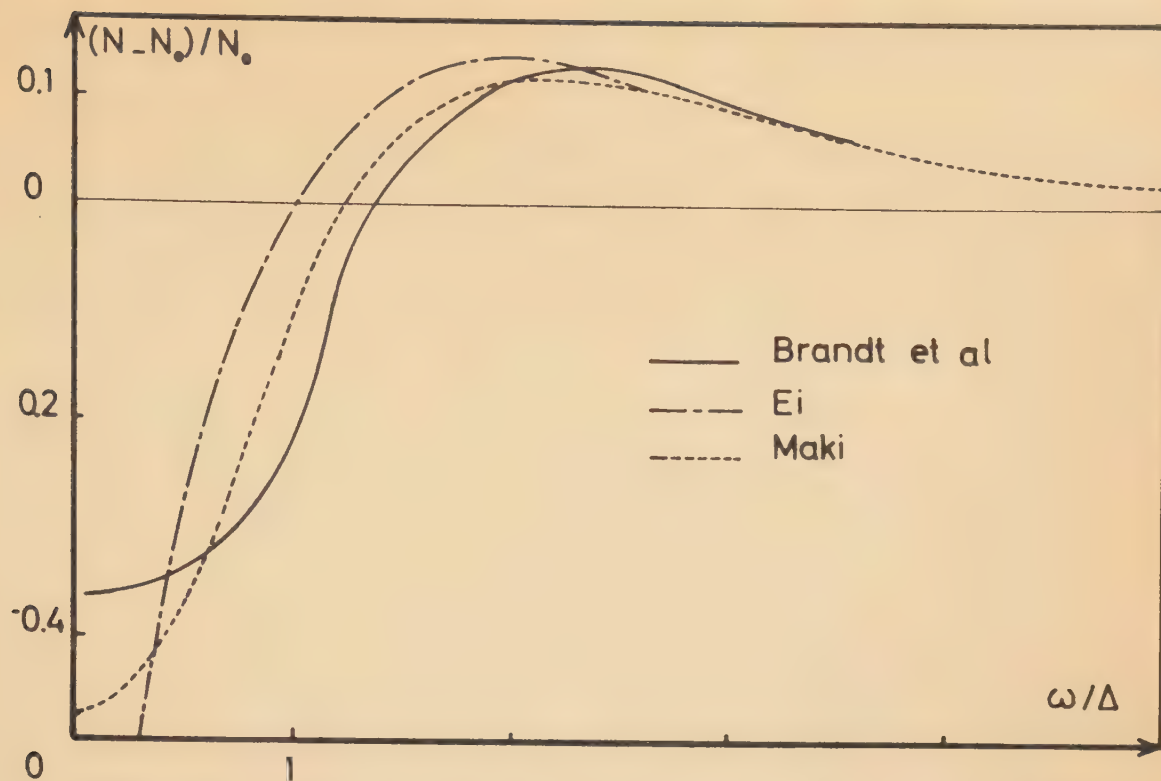


FIG I 8 : Densité d'états en voisinage de H_{c_2} (cas $l \gg \xi_0$)

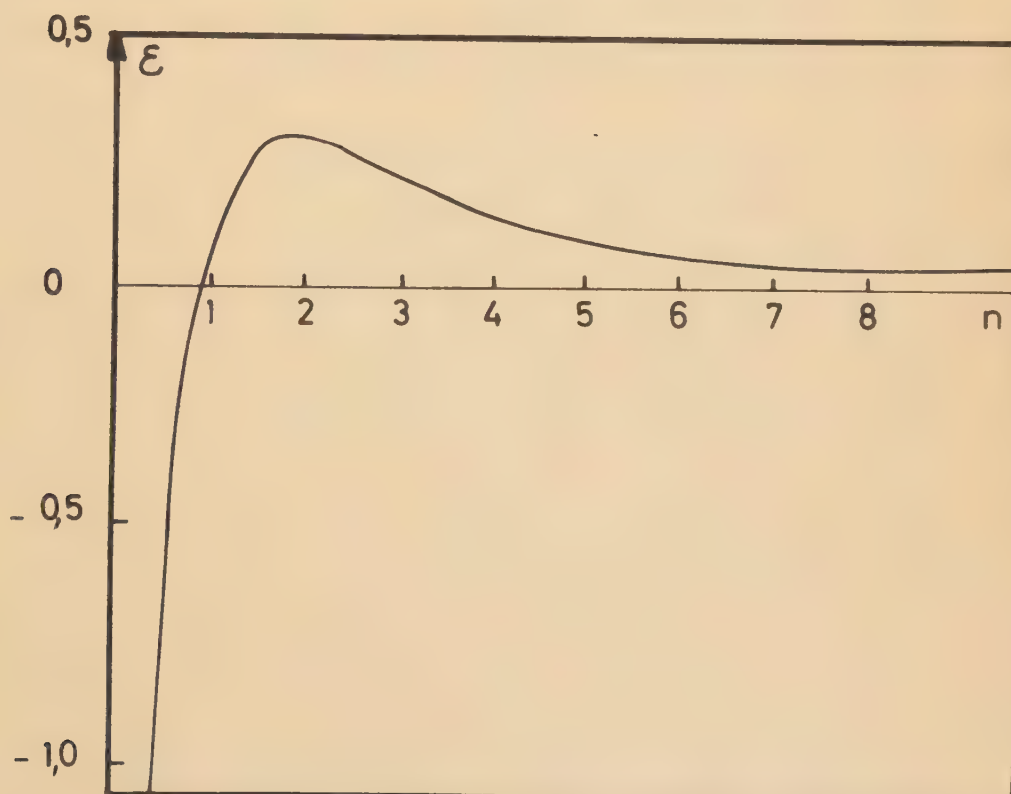


FIG I 9 : Densité d'états en champ perpendiculaire au voisinage de H_{c_2} (cas $l \gg \xi_0$)

comparons sur la figure 8 les deux résultats. L'accord entre les deux théories est satisfaisant. Nous citerons un avantage de celle de Maki sur lequel nous reviendrons. La méthode employée s'applique au calcul de toutes les fonctions de réponse d'un supraconducteur et permet donc de les calculer de manière simple.

3°) - Densité d'états totale.

Elle est définie par :

$$N(\epsilon) = \int d\theta \sin \theta N(\epsilon, \theta)$$

Nous ne savons pas intégrer exactement l'équation complète mais on peut intégrer analytiquement le développement (I.22) (Groupe d'Orsay 1966, Juranek 1966). On trouve :

$$\frac{N(\epsilon) - N_0}{N_0} = \frac{2\Delta^2 \xi^2}{v_F^2} \exp - \left(\frac{2\epsilon\xi}{v_F} \right)^2 \overline{E}_1 \left[\left(\frac{2\epsilon\xi}{v_F} \right)^2 \right] \quad (I.26)$$

Nous avons représenté cette expression sur la figure 9. Elle diverge logarithmiquement comme $\log 2\epsilon\xi/v_F$ aux basses énergies. Mais elle n'est en fait valable que pour $\epsilon > \Delta$ car les excitations parallèles au champ magnétique sont mal décrites par une telle formule. Nous pouvons cependant noter,

- L'échelle des énergies sur laquelle la densité d'états est perturbée est $v_F/\xi_T \approx \Delta_{BCS}(T)$. Cette échelle est comme dans le cas sans indépendante du champ magnétique.
- La différence $N(\epsilon) - N_0$ s'annule pour $\epsilon_0 = 0,3 \frac{v_F}{\xi}$. Cette valeur ne dépend pas du champ et reste donc finie lorsque $H \rightarrow H_{c2}$, c'est-à-dire $\Delta \rightarrow 0$.
- Si $\epsilon \gg \Delta_{BCS}(T)$ $\frac{N(\epsilon)}{N_0} \rightarrow 1 + \frac{\Delta^2}{2\epsilon^2}$

Dans la limite des hautes énergies on retrouve le spectre de B.C.S. C'est une propriété tout à fait générale. Les excitations de hautes énergies sont très localisées dans l'espace et ne voient que la valeur du paramètre d'ordre en ce point (Friedel).

- d) Remarque sur le cas d'un libre parcours moyen des électrons quelconque.

Nous avons calculé la densité d'états dans deux cas extrêmes : libre parcours moyen petit devant la distance de cohérence ξ_0 ou libre parcours moyen infini. Dans la pratique il sera souvent nécessaire de la connaître pour un libre parcours quelconque. Ceci peut être fait par une méthode développée par Helfand et Werthamer mais nous ne la détaillerons pas ici. Nous nous contenterons de quelques remarques.

La densité d'états n'est pas développable en puissance de Δ pour les excitations parallèles au champ magnétique dans le seul cas d'un libre parcours moyen infini. Dans le cas d'un libre parcours moyen grand mais fini, le développement converge à cause de la diffusion des excitations par les impuretés. On peut se rendre compte de la manière dont converge le développement par l'argument suivant. Si $\ell \gg \xi_0$ on peut tenir compte du libre parcours moyen en ajoutant une petite partie imaginaire à ε $\varepsilon + i v_F/\ell$. Pour $\omega = 0$ la densité d'états vaut alors :

$$\frac{N(0) - N_0}{N_0} = \Delta^2 \left(\frac{2\xi}{v_F} \right)^2 \log \frac{\xi}{\ell} \quad (I.27)$$

si ℓ est fini on peut toujours obtenir $\frac{N(0) - N_0}{N_0} \ll 1$ en se plaçant suffisamment près de H_{c2} . La validité du développement est donc d'autant plus réduite que ℓ est grand et le développement est singulier pour ℓ infini. En pratique d'après Neumann (1966) les limites propres et sales sont applicables respectivement pour $\xi/\ell \lesssim 0,05$ et $\xi/\ell \gtrsim 5$.

- DENSITE D'ETATS ET CARACTERISTIQUES TUNNEL.

On peut se demander si la densité d'états que nous avons calculée est atteignable directement par l'expérience. La majorité des propriétés physiques mesurables sont des fonctionnelles de $N(\varepsilon)$ dont il est généralement difficile de tirer des renseignements précis sur le comportement de $N(\varepsilon)$. On peut alors penser

à des expériences d'effet tunnel. En effet le courant tunnel est donné par

$$I(V) = C \int \frac{N(\epsilon)}{N_0} \left[f(\epsilon + e V) - f(\epsilon) \right] d\epsilon$$

A température nulle la conductivité différentielle

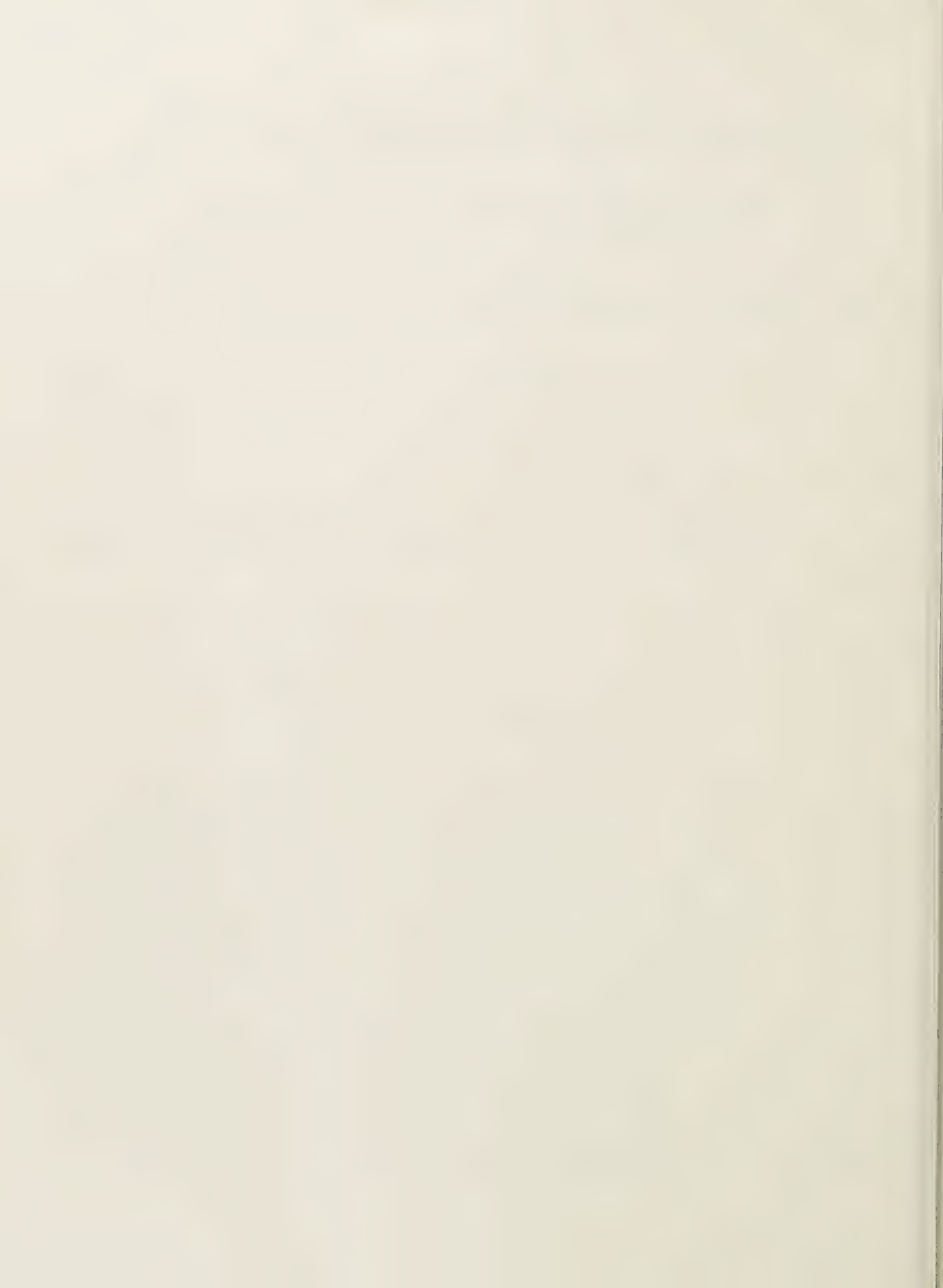
$$D(IV) = \frac{dI}{dV} \cdot \frac{V}{I_n} = \frac{N(e V)}{N_0} \quad (I.28)$$

mesure directement la densité d'états,

Le problème est alors de savoir si la densité d'états que nous avons calculée est celle que l'on mesure. Malheureusement la réponse n'est pas toujours positive.

- L'effet tunnel ne mesure la densité d'états que dans une couche de l'ordre de ξ_0 à partir de la surface. Pour un matériau sale il est probable que ses propriétés au voisinage de la surface ressemblent à celles en volume. Pour un matériau propre comme V ou Nb il est très difficile de ne pas salir la surface.

- D'autre part pour une situation idéale où la réflexion sur la surface est parfaitement spéculaire (nous nous limitons ici évidemment au cas propre). Le courant tunnel est pratiquement déterminé par la densité d'états des quasi-particules qui frappent la surface perpendiculairement (les éléments de matrice de l'hamiltonien tunnel dépendent fortement de la composante normale des excitations). Ainsi dans un cas idéal on mesurerait la densité d'états pour des excitations se propageant perpendiculairement à la jonction (Maki 1967). Il y aurait des dépendances angulaires intéressantes. En fait une telle situation est difficile à réaliser car la proportion de réflexion spéculaire n'est importante que pour les excitations qui se propagent au contraire presque parallèlement à la surface. Aussi dans une première partie nous calculerons la densité d'états en présence d'une surface sur laquelle la réflexion est diffuse puis dans une seconde partie nous comparerons les résultats théoriques aux expériences.



- a) Caractéristiques tunnel pour un supraconducteur propre au voisinage de H_{c3} .

Nous nous limiterons au cas propre (le cas sale a été abondamment traité et nous n'y reviendrons pas). Nous allons calculer $N_{\Sigma}(\epsilon)$ en présence d'une surface et nous ferons l'hypothèse que la réflexion sur la surface de la jonction est complètement diffuse.

Nous ne traiterons pas le cas où le champ $H \approx H_{c2}$ est perpendiculaire au plan xy de la jonction (Groupe d'Orsay 1966). Ce cas ne se prête pas facilement à l'expérience. Les seuls matériaux de deuxième espèce purs sont le Niobium et le Vanadium sur lesquels il est difficile de réaliser une bonne jonction tunnel. Il faudrait en outre être sûr que l'oxygène de la jonction ne diffuse pas vers l'intérieur du métal sur une épaisseur de l'ordre de ξ_T ; or le niobium est particulièrement délicat à manipuler de ce point de vue.

En revanche on peut faire de bonnes jonctions avec le plomb. C'est un matériau de lère espèce, mais de κ relativement élevé pour lequel $H_{c3} > H_c$. On peut mesurer la caractéristique tunnel sur le plomb avec un champ parallèle à la surface de la jonction et voisin de H_{c3} . Dans ces conditions, seul un mince tégument d'épaisseur ξ_T près de la surface est supraconducteur (Saint James, De Gennes 1963).

Le calcul de la densité d'états pour ce cas se conduit de la manière suivante : nous partons de la densité d'états au point r $N(r, \epsilon)$ donnée par l'équation I.15 :

$$\frac{N(r, \epsilon)}{N_0} = 1 - 2 R e \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_0^{\infty} dt_2 S(r, t_1, t_2) e^{2i\epsilon(t_1 - t_2)}$$

$$S(r, t_1, t_2) = \langle \Delta^* [r(t_1)] e^{i\phi_1} \delta[r - r(0)] \Delta[r(t_2)] e^{-i\phi_2} \rangle \quad (I.29)$$

la moyenne est ici encore prise sur les trajectoires $r(t)$ d'un électron au niveau de Fermi dans le métal normal. Les phases ϕ sont définies par :

$$\Phi_1 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_r^{r(t_1)} A \cdot d\ell$$

Nous supposons toujours H parallèle à Oz , le plan de la jonction est yOz et nous adoptons la jauge $\Delta(x)$ où le paramètre d'ordre est réel soit $A_y = H(x - x_0)$. Nous avons à considérer des trajectoires où l'électron part d'un point $r(t_1)$ à un temps $t_1 < 0$, arrive à la surface de la jonction au point $r(x, y, 0)$ au temps zéro, et repart pour atteindre le point $r(t_2)$ au temps $t_2 > 0$ (fig. 10). Les deux segments $r(t_1), r$ et $r, r(t_2)$ sont parcourus en ligne droite à la vitesse v_F , mais leurs orientations sont indépendantes puisque la réflexion sur la surface de la jonction est diffuse. Ceci permet de factoriser la fonction de corrélation définie par (I.29) :

$$S(r, t_1, t_2) = A^*(r, t_1) A(r, t_2) \quad (I.30)$$

$$A(r, t) = \int d_3 R \frac{1}{2\pi R^2} \delta(R - v_F t) \Delta(r + R) e^{i\pi/\Phi_0} \int_r^{r+R} A \cdot d\ell$$

$$R = r(t) - r.$$

$N_\Sigma(r, \epsilon)$ est le même sur tous les points de la jonction, on peut donc placer le point r à l'origine. Finalement :

$$\frac{N_\Sigma(\epsilon)}{N_0} = 1 - 2 R e^{-u^2(\epsilon)}$$

$$\text{avec} \quad u(\epsilon) = \frac{1}{2\pi v_F} \int dR \frac{1}{R^2} e^{2i\epsilon R/v_F} \Delta(x) e^{ie Hc_3/c(x-2x_0)y}$$

$$= \frac{1}{v_F} \int dR e^{2i\epsilon R/v_F} G(R) \quad (I.32)$$

$G(R)$ représente la moyenne sur les orientations de R de $\Delta e^{i\phi}$.

Pour $R = 0$ $G(R) = \Delta(0)$ la valeur du paramètre d'ordre à la surface.

Pour R grand, les seules contributions à $G(R)$ viennent de trajectoires parallèles à $\pm Oz$.

$$G(R) \sim \frac{1}{2\pi R^2} \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{ie Hc_3 (x - 2x_0)y/c} \Delta(x)$$

$$= \frac{2\Delta(2x_0)}{e \frac{Hc_3}{c} R^2}$$

Si nous remplaçons $G(R)$ par la forme lorentzienne approchée

$$G(R) = \frac{\Delta(0)}{1 + \lambda^2 R^2} \quad (I.33)$$

$$\lambda^2 = e \frac{Hc_3}{2c} \frac{\Delta(0)}{\Delta(2x_0)}$$

nous aboutissons à

$$\frac{N_\Sigma(\epsilon)}{N_0} = 1 - 2\left(\frac{\Delta(0)}{\lambda v_F}\right) \left[\frac{\pi^2}{4} e^{-4\epsilon/\lambda v_F} X^2\left(\frac{2\eta\epsilon}{\lambda v_F}\right) \right]$$

$$\text{avec } X(x) = \int_0^\infty d\tau \sin x \tau \frac{1}{1 + \tau^2} = \frac{1}{2} \left[e^{-x} \overline{\text{Ei}}(x) - e^{-x} \text{Ei}(-x) \right] \quad (I.34)$$

Nous avons représenté I.34 sur la figure 11. Cette formule n'est pas valable pour les basses énergies pour une raison identique à celle donnée pour la densité en volume (I.26). De plus l'approximation lorentzienne I.33 est médiocre et pour

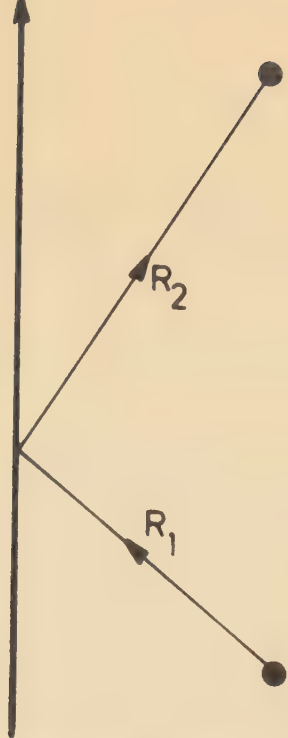


FIG I 10 : Trajectoires qui contribuent à la densité d'états en surface près de Hc_3 .

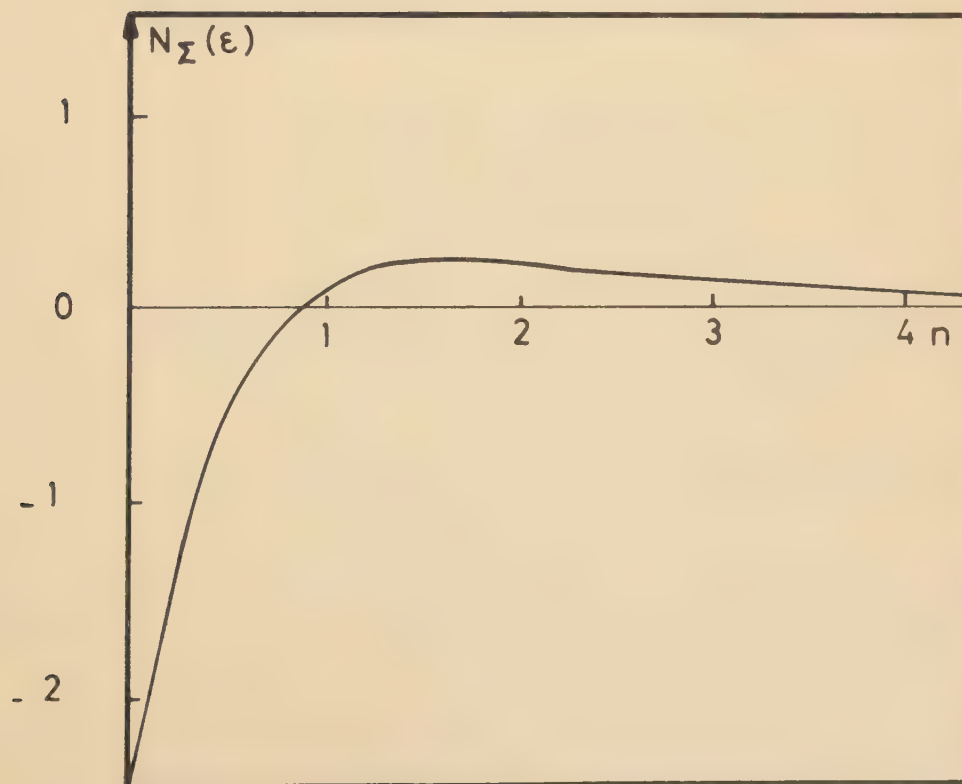


FIG I 11 : Densité d'état en surface (cas $l \gg \xi_0$)

une comparaison avec l'expérience un calcul numérique plus détaillé est nécessaire. Nous y reviendrons plus loin. Nous pouvons cependant noter que comme pour la densité en volume

- l'échelle des énergies sur laquelle la densité d'états est perturbée est finie (de l'ordre de λv_F) pour $H \rightarrow Hc_3$.
- $\frac{N_\Sigma(\epsilon) - N_0}{N_0}$ est proportionnel au carré du module du paramètre d'ordre.

- b) Comparaison avec l'expérience.

Des mesures ont été faites sur le plomb par Goldstein (1964). Elles font apparaître une échelle d'énergie qui reste finie pour $H \rightarrow Hc_3$. Ces mesures ont été reprises plus en détail à Orsay sur du plomb polycristallin de libre parcours moyen $\ell > 1,5 \mu \gg \xi_0$ à la température $T = 1,3^\circ K$.

On peut d'abord suivre le comportement en fonction d'un champ parallèle appliqué à l'aide de la variation de la pente initiale de la caractéristique, $D_{v=0}(H) = \left(\frac{dI}{dv}\right)_{v=0}$ (fig. 12). Pour un film plus épais ($d \sim 0,5$ à $1 \mu \gg \xi_0$) on voit plusieurs domaines distincts :

1°) $0 < H < H'$. $D_{v=0}(H)$ est pratiquement constant. On peut décrire cette courbe à l'aide d'une valeur de bande interdite qui varie peu avec le champ en tenant des effets dus au spectre de phonons.

2°) $H = H'$. $D_{v=0}$ varie brutalement (en quelques gauss) H' est le champ auquel le film de plomb subit une transition du premier ordre. (Pour un film d'épaisseur d très grande $H' = Hc$. Pour $d = 1 \mu$, $\frac{H'}{Hc} = 1,1$.)

3°) $H' < H < Hc_3$. $D_{v=0}(H)$ varie à peu près linéairement jusqu'à la valeur de pente à l'état normal, D_N , pour $H = Hc_3$.

Le changement d'amplitude de $D(V=0)$ pour $H = H'$ s'accompagne d'une modification très nette de la forme de l'ensemble de la courbe $\frac{dI}{dv} = D(V)$ (Fig. 13).

Pour $H > H'$ les courbes pivotent autour d'un même point (tension V_0 telle que $D(V_0) = D_N$). De plus la forme des courbes ne dépend pratiquement pas de la valeur du champ dans ce domaine. Ce comportement est en désaccord avec un

modèle de "gap effectif" où l'on supposerait que le seul effet du champ est de modifier la largeur d'une bande interdite (pour $H \rightarrow Hc_3$, $\Delta \rightarrow 0$) : la variation du champ devrait s'accompagner d'une modification de l'échelle des tensions (caractérisée par exemple par la valeur V_0) ce qui n'est pas le cas.

Pour $\frac{T}{k} \approx 0$, $V_0 = \epsilon_0$ tel que

$$\frac{N_{\Sigma}(\epsilon_0)}{N_0} - 1 = 0$$

Pour déterminer ϵ_0 à la précision désirée, l'approximation (I.33) n'est pas suffisante. En fait $G(R)$ dépend de la forme exacte de $\Delta(x)$ et de la valeur du paramètre x_0 . En prenant pour $\Delta(x)$ la fonction d'essai de Kittel, $e^{-x^2/2\xi^2}$ et en supposant que le rapport x_0/ξ a la même valeur $\approx 0,59$ qu'au voisinage de T_c on montre que $G(R)$ décroît moins vite que la lorentzienne (I.33) tant que R est inférieur à quelques ξ . Nous avons calculé d'une façon approchée la transformée de Fourier de la nouvelle forme de $G(R)$ et obtenu ainsi une valeur plus exacte de η_0 . La valeur de η_0 dépend beaucoup de ξ , par l'intermédiaire de $\lambda\xi$, à cause de cette transformation de Fourier. Comme on ne connaît pas directement ξ nous avons pris comme valeurs extrêmes pour ξ celle de Pb massif (850 Å) et celle donnée par l'expression (valable dans les conditions de Ginsburg-Landau). $\xi^2 = \frac{1,7 \phi_0}{2\pi Hc_3}$ (670 Å dans le cas du film de la fig. 13). Les valeurs théoriques correspondantes de V_0 sont respectivement $\epsilon_0 = 1,48$ et $1,05 \times 10^{-3}$ eV.

Dans le cas de la fig. 13, on trouve $V_0 = (1,35 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ eV à $1,3^\circ$ K.

A cette température on peut négliger la différence entre ϵ_0 et V_0 due aux effets thermiques. On peut donc en déduire que la valeur expérimentale s'inscrit bien dans la très large marge que nous avons prise pour ξ . On pourrait songer à en déduire une valeur précise de ξ pour Pb. Mais :

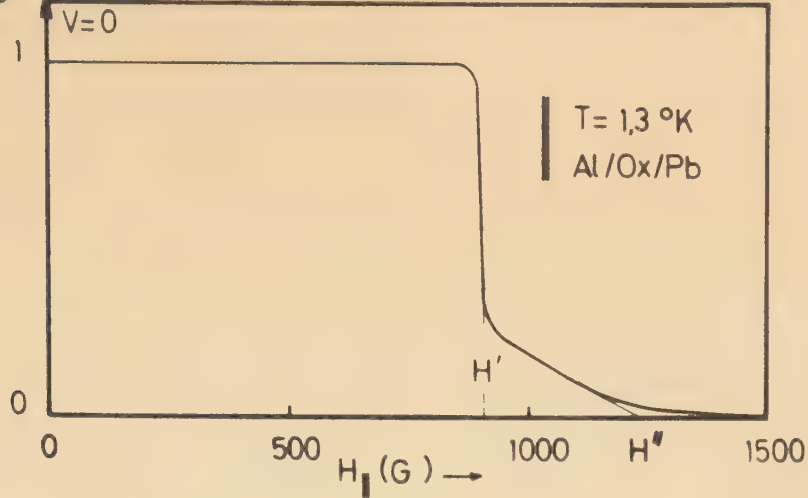


FIG I 12 : Pente initiale de la caractéristique tunnel sur le Pb.

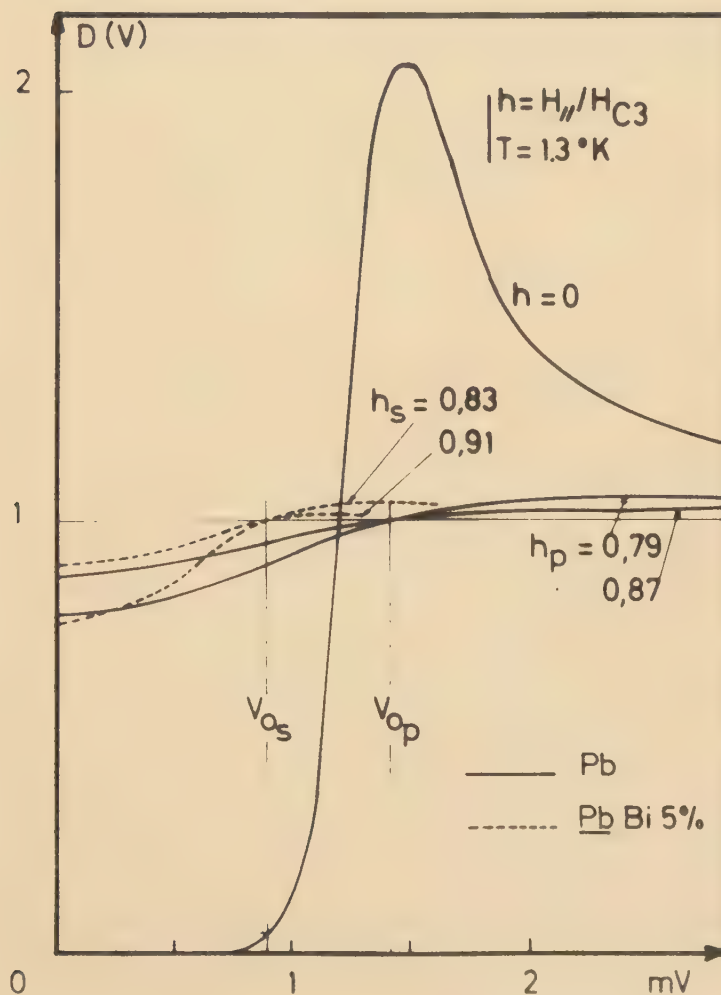


FIG I 13 : Conductivité différentielle d'une fonction tunnel Al/Al₂O₃/Pb en champ parallèle élevé.

1°) La valeur choisie pour x_0 est incertaine.

2°) Il faudrait considérer les effets de couplage fort.

On observe expérimentalement dans le cas de supraconducteurs "sales" en champ nul ou en champ élevé (voir plus bas) des valeurs de V_0 théoriques systématiquement trop faibles de 20 %. Cette modification irait en faveur de la détermination la plus faible de ξ .

Concluons cette discussion expérimentale en rappelant le comportement parallèle observé sur un film d'alliage supraconducteur "sale" de Pb Bi 5 % (ayant pratiquement la même bande interdite en champ nul que Pb). En champ parallèle élevé ($H \rightarrow H_{c3}$), les caractéristiques $D(V)$ comportent qualitativement comme dans le cas de Pb : V_0 et la forme de $D(V)$ sont indépendants du champ dans le domaine sous critique. Mais la valeur de V_0/T_c dans ce cas est beaucoup plus petite (environ 2 fois) que dans le cas "propre", ce qui montre bien la différence fondamentale du mécanisme dans les deux cas.

CONCLUSION.

Nous avons étudié le spectre d'excitations dans l'état mixte d'un supraconducteur de deuxième espèce. Nous avons vu que dès la pénétration des vortex, c'est-à-dire au voisinage de H_{c1} , il existe des états d'énergie plus basse que Δ_{BCS} . Ces états jouent un rôle important dans les propriétés thermodynamiques et comme nous le verrons dans la relaxation nucléaire. Au voisinage de H_{c2} Gorter avait suggéré à partir de considérations thermodynamiques que tous les supraconducteurs de deuxième espèce devaient avoir un spectre d'excitations sans bande d'énergie interdite. La théorie microscopique confirme bien ces prévisions. Elle montre en particulier qu'un modèle de bande d'énergie effective n'est pas valable. Le spectre d'excitations ne reste pas un spectre de type B.C.S. avec une bande interdite qui dépend du champ magnétique. Le spectre est qualitativement changé. Des états s'introduisent dans la bande d'énergie interdite. La densité d'états sur une distance en énergie $\epsilon_0 = \frac{1}{\tau_K}$ reste plus faible que dans le métal normal, ceci jusqu'à la transition. En contrepartie, on obtient un pic de densité d'états pour les énergies $\epsilon \gtrsim \epsilon_0$. Cette modification de la densité d'états, qui est directement liée à la valeur non nulle du paramètre d'ordre, va entraîner pour le métal des propriétés différentes de celles du métal normal bien qu'il n'existe plus de bande d'énergie interdite.

CHAPITRE II

CONDUCTIVITE THERMIQUE DES SUPRACONDUCTEURS SALES EN CHAMP FORT

Nous discutons les diverses contributions à la conductivité thermique dans un supraconducteur sale de deuxième espèce. Nous calculons la contribution des électrons au voisinage du champ critique supérieur H_{c2} . Nous discutons alors les diverses expériences qui ont été faites sur les matériaux massifs et sur les films "sales" en champ parallèle au voisinage du champ critique supérieur H_{c3} . L'expérience est en bon accord avec nos prévisions.

- CONDUCTIVITE THERMIQUE DES SUPRACONDUCTEURS EN PRESENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE.

Pour bien poser le problème qui va nous intéresser, nous allons rappeler le comportement général de la conductivité thermique d'un supraconducteur placé dans un champ magnétique.

a) - Pour un supraconducteur de première espèce placé dans un champ magnétique longitudinal, on observe une transition brusque au champ critique H_c du matériau. Dans un champ transverse, il y a des comportements variés dus aux complications introduites par l'état intermédiaire. En général la conductivité thermique est plus faible dans l'état intermédiaire que dans l'état Meissner ou l'état normal. Cette résistance thermique supplémentaire est généralement attribuée à la diffusion des phonons sur les parois entre régions normales et supraconductrices.

b) - Dans les supraconducteurs sales de deuxième espèce, la conductivité décroît brusquement à l'entrée des vortex. Elle a un minimum prononcé pour un champ légèrement supérieur à H_{c1} puis croît lentement jusqu'à H_{c2} (fig. 1).

L'interprétation théorique des résultats est en général assez difficile. Il y a en effet deux contributions aux flux de chaleur, l'une due aux électrons et l'autre due aux phonons. Il n'est pas toujours très facile de les séparer. De plus il y a plusieurs mécanismes de diffusion. La diffusion des électrons peut être due aux impuretés ou aux phonons et celle des phonons peut être due aux

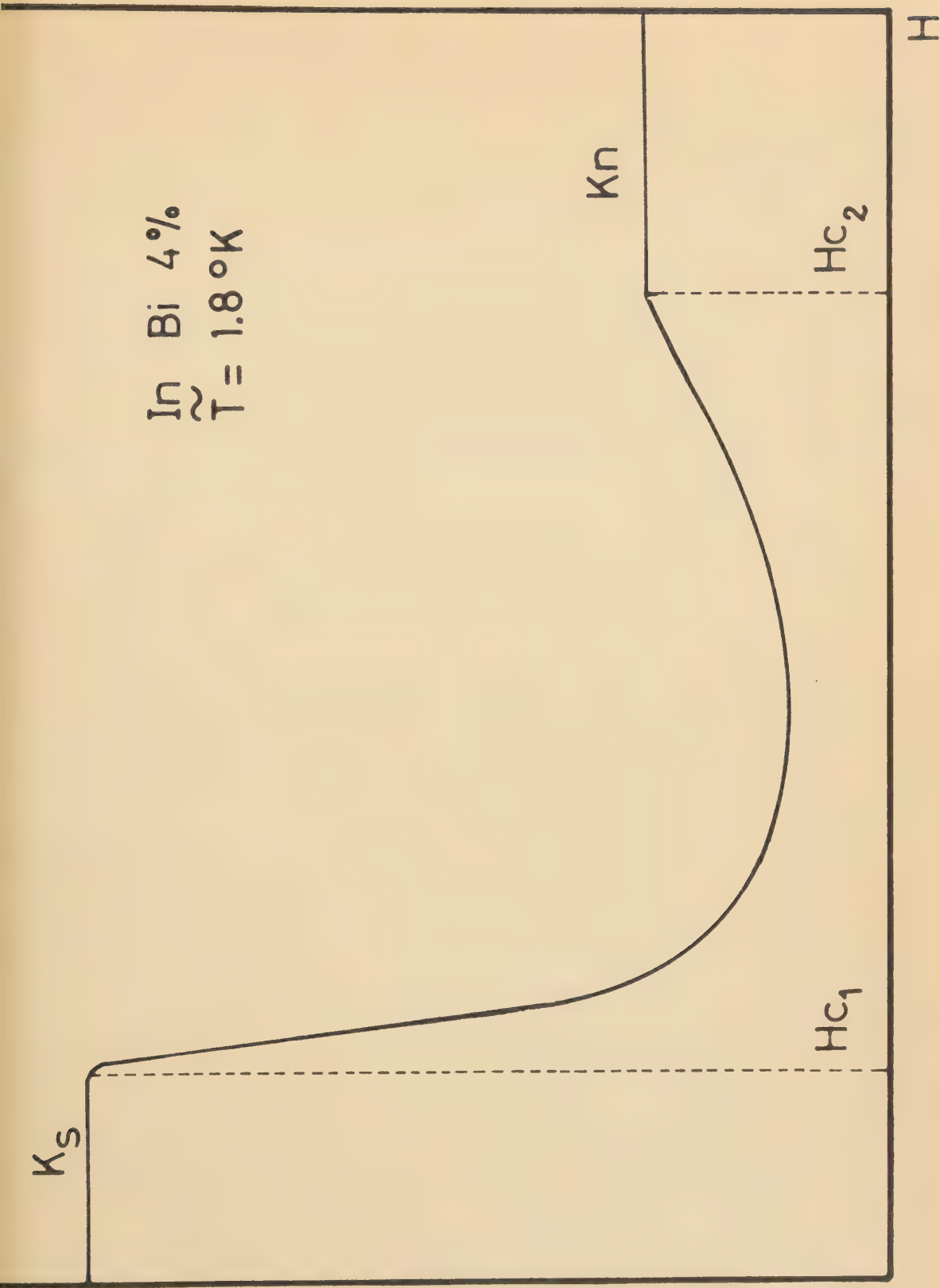


FIG II 1 : Conductivite thermique en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur de 2^{me} espèce.

électrons, aux impuretés ou aux parois. Dans les alliages de la figure 1 la conductivité dans l'état Meissner est due aux phonons. La conductivité due aux électrons est très faible car ils sont condensés en paires. A l'entrée des vortex la conductivité des phonons décroît brusquement à cause de la diffusion sur les vortex et sur les électrons. La conductivité électronique croît lentement jusqu'à H_{c2} . Dans l'état normal, elle est alors la plus importante et la conductivité due aux phonons est négligeable. Nous nous intéresserons à la région au voisinage de H_{c2} où la conductivité due aux électrons est nettement prédominante.

En champ magnétique nul la conductivité des électrons est correctement donnée par une formule due à BardeenRickayzen et Tewordt basée sur une équation de Boltzmann :

$$\frac{K_{es}}{K_{en}} = \frac{\int_{\epsilon_0}^{\infty} \epsilon^2 \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon}{\int_0^{\infty} \epsilon^2 \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon} \quad (\text{II. 1})$$

Quand on applique un champ magnétique la situation est plus délicate. Il est tentant d'étendre II. 1 en introduisant une bande interdite $\epsilon_0(H)$ qui dépend du champ magnétique. Cette méthode a été souvent utilisée. Le spectre d'excitations dans l'état mixte n'étant pas connu, on a naturellement pris pour $\epsilon_0(H)$ la racine carrée de la valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre. Au voisinage de H_{c2} , Abrikosov a montré que l'aimantation est proportionnelle à cette valeur moyenne. On étend ce résultat en prenant entre H_{c1} et H_{c2} pour $\epsilon_0(H)$ la racine carrée de l'aimantation M . Comme nous l'avons remarqué cette méthode est très critiquable et certainement fausse au voisinage de H_{c2} . La bande d'énergie interdite est nulle quoique le paramètre d'ordre soit différent de zéro. Il est alors intéressant d'effectuer un calcul rigoureux de la conductivité due aux électrons au voisinage de H_{c2} . Nous montrerons que même sans interpréter $\epsilon_0(H)$ comme la bande d'énergie interdite du spectre d'excitations, le remplacement de ϵ_0 dans l'équation II.1 par $\epsilon_0(H)$ conduit à un résultat erroné.

Nous donnerons alors une formule générale. Nous l'appliquerons à l'état mixte au voisinage de H_{c2} où les résultats sont en très bon accord avec les expériences. Nous terminerons en montrant que notre formule s'applique aussi au cas des films en champ parallèle au voisinage de H_{c3} . Nous donnerons les résultats expérimentaux qui sont très bien expliqués par le calcul (Caroli, Cyrot 1965).

FORMULE GENERALE.

Nous utilisons pour calculer la conductivité thermique due aux électrons une formule de type Kubo. Cette méthode est plus générale qu'une équation de Boltzmann et n'est pas soumise aux limitations de validité d'une telle équation.

Nous écrirons l'hamiltonien du système en termes d'opérateurs création et annihilation $\psi_{\sigma}^{+}(r)$ et $\psi_{\sigma}(r)$ (σ représente l'indice de spin).

$$H = \sum_{\alpha} \int d_3 r \psi_{\alpha}^{+}(r) \left[\frac{1}{2m} \left(i\nabla - \frac{eA}{c} \right)^2 - V - E_F \right] \psi_{\alpha}(r) - \dots$$

$$- \frac{g}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d_3 r \psi_{\alpha}^{+}(r) \psi_{\beta}^{+}(r) \psi_{\beta}(r) \psi_{\alpha}(r)$$

Le second terme représente l'interaction attractive entre électrons où nous avons fait l'approximation de Hartree-Fock-Gorkov. Nous pouvons définir de manière évidente une densité d'énergie $h(r)$ au point r . Il est alors possible de vérifier que l'opérateur :

$$J^E(r) = - \frac{1}{2m} \sum_{\sigma} \frac{\partial \psi_{\sigma}^{+}}{\partial t} \cdot \nabla \psi_{\sigma} + \nabla \psi_{\sigma}^{+} \frac{\partial \psi_{\sigma}}{\partial t} \quad (II.2)$$

satisfait à l'équation

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla J^E(r) = 0$$

$J^E(x)$ peut être interprété comme la densité de courant d'énergie. Dans la conductivité thermique nous sommes intéressés par le flux d'énergie sans flux de masse soit $J^Q = J^E - \frac{\mu}{e} J$. Nous la calculerons alors comme la réponse linéaire à un gradient de température. Elle sera donnée par la fonction de corrélation de cette densité de courant J^Q dans l'état non perturbé (Langer 1962).

$$K_{\alpha\beta} = \frac{i}{VT} \int_{-\infty}^0 t' dt' \int dr dr' \left\langle \left[J_{\alpha}^E(r_0) - \frac{\mu}{e} J_{\alpha}(r_0), J_{\beta}^E(r't') - \frac{\mu}{e} J_{\beta}(r't') \right] \right\rangle \quad (II.3)$$

Lorsqu'on mesure les énergies à partir du niveau de Fermi, à l'ordre $\frac{kT}{E_F}$ on peut

calculer la conductivité thermique simplement par la fonction de corrélation de la densité du courant d'énergie J^E et négliger J (Ambegaokar et Griffin 1965).

Nous introduisons la fonction

$$P_{\alpha\beta}(rr't) = \langle T_t \left[J_{\alpha}^E(r,0) , J_{\beta}^E(r't') \right] \rangle \quad (II.4)$$

où T_t est l'opérateur chronologique. Comme les crochets représentent une valeur moyenne thermodynamique sur un ensemble grand canonique, la fonction $P_{\alpha\beta}$ est périodique pour les temps imaginaires de période $\frac{1}{k_B T}$. On peut la développer en série de Fourier :

$$P_{\alpha\beta}(rr'\tau) = k_B T \sum_{\omega_k} e^{i\omega_k \tau} P_{\alpha\beta}(rr'\omega_k) \quad \text{avec } \omega_k = 2\pi n k_B T$$

nous obtenons alors la conductivité thermique (III.3) en fonction de $P_{\alpha\beta}(\omega_k)$ par la formule :

$$K_{\alpha\beta}(rr') = \frac{1}{2VT} \lim_{\eta \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{i\omega} \left[P_{\alpha\beta}(-i\omega - \eta) - P_{\alpha\beta}(-i\omega + \eta) \right] \quad (II.5)$$

Le problème se ramène donc à calculer la fonction $P_{\alpha\beta}(rr't)$ ou plutôt sa transformée de Fourier. La conductivité est donnée en fonction de la discontinuité de $P_{\alpha\beta}(rr'\omega_k)$ le long de l'axe réel. $P(rr't)$ est une moyenne de quatre opérateurs et peut se réécrire :

$$P_{\alpha\beta}(1,2) = \lim_{\substack{1 \rightarrow 1' \\ 2 \rightarrow 2'}} \frac{1}{4m} \sum_{\sigma\sigma'} \left[\frac{\partial}{\partial t_1} \nabla_{1'}^{\alpha} + \frac{\partial}{\partial t_1} \nabla_{1'}^{\alpha} \right] \left[\frac{\partial}{\partial t_2} \nabla_{2'}^{\beta} + \frac{\partial}{\partial t_2} \nabla_{2'}^{\beta} \right]$$

$$\langle T_t \psi_{\sigma}^+(1') \psi_{\sigma}(1) \psi_{\sigma'}^+(2') \psi_{\sigma'}(2) \rangle \quad (II.6)$$

Nous ferons l'approximation habituelle de Hartree-Fock-Gorkov. En introduisant les fonctions de Green thermodynamiques.

$$\begin{aligned}
 G(rr't) &= - \langle T_t \psi(rt) \psi^+(ro) \rangle \\
 F(rr't) &= \langle T_t \psi(rt) \psi(ro) \rangle \\
 F^+(rr't) &= \langle T_t \psi^+(rt) \psi^+(ro) \rangle
 \end{aligned}
 \tag{II.7}$$

Nous obtenons

$$\langle T_t \psi^+(1') \psi(1) \psi^+(2') \psi(2) \rangle \approx - G(12') G(21') + F^+(12') F(12) + G(11') G(22')$$

(II.8)

Le calcul montre que le dernier terme ne contribue pas à la conductivité thermique. Nous allons maintenant calculer la transformée de Fourier $P_{\alpha\beta}(q_1, q_2, \omega_k)$. Bien que nous soyons intéressés par un système inhomogène nous ne calculerons que $P_{\alpha\beta}(0,0, \omega_k)$. En effet nous pouvons négliger la distance entre les deux points r et r' car la portée de P en fonction de $r - r'$ est beaucoup plus petite que la distance de variation du gradient de température. De plus on peut montrer que seule la valeur moyenne de P intervient dans les applications. (Caroli, Cyrot, 1965).

- CONDUCTIVITE THERMIQUE A L'ORDRE $|\Delta|^2$.

Nous limitons notre calcul au voisinage de Hc_2 . Le paramètre d'ordre est petit puisque la transition est du deuxième ordre. Aussi nous développerons en puissance de Δ et nous calculerons la conductivité thermique à l'ordre $|\Delta|^2$. Ce sera l'objet de ce paragraphe 3 uniquement mathématique. Nous aboutissons à la formule II.12 que nous discuterons au paragraphe 4.

Nous commençons par rappeler le développement des fonctions de Green G et F en fonction de la fonction de Green dans l'état normal G^0

$$\begin{aligned}
 G(rr'\omega_v) &= G^0(rr'\omega_v) - \int G^0(r\ell\omega_v) \Delta(\ell) G^0(m,\ell, -\omega_v) \Delta^*(m) G^0(mr'\omega_v) d_3\ell d_3m \\
 F(rr'\omega_v) &= \int G^0(r\ell\omega_v) \Delta(\ell) G^0(r'\ell - \omega_v) d_3\ell
 \end{aligned}
 \tag{II.9}$$

en reportant ces développements dans les équations II.6 et II.8, nous obtenons $P(\omega_k)$ à l'ordre $|\Delta|^2$ en fonction du produit de quatre fonctions de Green dans l'état normal G^0 .

Nous sommes dans un matériau sale ($\ell \ll \xi_0$). G^0 dépend de la configuration des impuretés. Pour avoir un sens notre résultat doit être moyenné sur toutes ces configurations. Nous calculerons cette moyenne en utilisant les techniques habituelles (Edwards 1958, Abrikosov 1959, Maki 1964.c). Nous les rappelons sous forme de règles.

a) - La fonction $\Delta(r)$ varie lentement sur une distance caractéristique de l'ordre de $\sqrt{\xi_0 \ell}$. Puisque G^0 oscille rapidement sur des distances de l'ordre de k_F^{-1} nous pouvons sortir les facteurs $\Delta(r)$ de la moyenne.

b) - En présence des impuretés on utilise la fonction de Green moyenne dont la transformée de Fourier est :

$$G(p) = \frac{1}{i\tilde{\omega} - \xi} \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{p^2}{2m} - E_F \quad \tilde{\omega} = \eta \quad \omega = \left(1 + \frac{1}{2\tau|\omega|}\right) \omega \quad (\text{II.10.a})$$

c) - Dans la moyenne de deux fonctions de Green $G^0(\omega_1) G^0(\omega_2)$ il faut multiplier le produit des moyennes des fonctions de Green par un facteur $\eta(\omega_1, \omega_2)$

$$\eta(\omega_1, \omega_2) = \left[1 - \frac{1}{\tau|\tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2|} \left(1 - \frac{\pi v_F^2 q^2}{3} \right) \right]^{-1} \quad \text{si } \omega_1 \cdot \omega_2 < 0$$

$$= 0 \quad \text{si } \omega_1 \cdot \omega_2 > 0 \quad (\text{II.10.b})$$

q est le transfert de moment associé au vertex.

d) - La moyenne de $\vec{p} G(p, \vec{p}_1, \omega_1) G(p_2, p+q, \omega_2)$ est égale à

$$G(p) G(p+q) (\vec{p} + \alpha(q) \vec{q})$$

$$\text{avec} \quad \alpha(q) = \frac{\frac{1}{3} p_F v_F \text{sg } \omega_1}{|\omega_1 - \omega_2| + \frac{1}{3} q^2 v^2 \tau} \quad \text{si } \omega_1 \cdot \omega_2 < 0$$

$$= 0 \quad \text{si } \omega_1 \cdot \omega_2 > 0 \quad (\text{II.10.c})$$

e) - On introduit le champ magnétique défini par le potentiel vecteur A par un simple remplacement de q en $\bar{q} = q + \frac{2eA}{c}$ suivant que q intervient dans Δ ou Δ^+ .

L'application de ces règles permet d'obtenir la valeur moyenne de $P(\omega_k)$. Le calcul montre que le résultat ne dépend que de $\bar{q}^2$. C'est la propriété la plus importante de ce long calcul car elle permet d'obtenir un résultat simple. Au voisinage de H_{c2} De Gennes et Maki ont montré que le paramètre d'ordre est solution de l'équation (De Gennes 1964, Maki 1964.c) :

$$\frac{1}{\tau_K} \Delta(r) = D \left(\nabla - \frac{2ieA}{c} \right)^2 \Delta(r) \quad \text{avec } D = \frac{1}{3} v_F \ell \quad (\text{II.11})$$

nous pouvons alors remplacer $\bar{q}^2 \Delta(q)$ par $\frac{1}{D \tau_K} \Delta(q)$. Grâce à cette propriété la conductivité thermique s'exprime simplement en fonction de la valeur moyenne dans l'échantillon du carré du paramètre d'ordre.

$$\frac{K_s}{K_n} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^3 \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{ch^2 \frac{\omega}{2k_B T}} \frac{\tau_K^2 \langle |\Delta|^2 \rangle}{(4\omega^2 \tau_K^2 + 1)^2} \quad (\text{II.12})$$

Faisons une dernière remarque sur la démonstration de cette formule. Elle repose sur deux hypothèses :

- le paramètre d'ordre est petit. Il faut être au voisinage d'une transition de deuxième ordre.
- Le paramètre d'ordre obéit à l'équation (II.11).

La formule (II.12) s'appliquera donc aussi bien à l'état mixte au voisinage de H_{c2} qu'au voisinage de H_{c3} où le paramètre d'ordre satisfait encore à l'équation (II.11). Nous allons donc discuter les deux cas : conductivité thermique de l'état mixte au voisinage de H_{c2} et conductivité thermique des films sales en champ parallèle au voisinage de H_{c3} .

RESULTATS THEORIQUES EN CHAMP PERPENDICULAIRE.

La formule générale (II.12) montre que tant que le paramètre d'ordre n'est pas identiquement nul, la conductivité n'est pas égale à celle dans l'état

normal. Nous savons que pour des champs plus petits mais de l'ordre de H_{c2} le paramètre d'ordre est différent de zéro mais il n'existe pas de bande d'énergie interdite. On ne peut donc généraliser la formule de B.R.T. en introduisant la bande d'énergie interdite du spectre d'excitation sous champ car on n'obtiendrait pas de variation. Une autre manière de généraliser (II.1) est de prendre pour $\epsilon_0(H)$ la racine carrée de la valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre. Si Δ est petit (II.1) conduit à :

$$\frac{K_s - K_n}{K_n} = (\langle |\Delta|^2 \rangle)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} \times \left(\frac{1}{k_B T} \right)^3$$

résultat essentiellement différent du nôtre. L'étude de la conductivité thermique sera donc une bonne méthode pour étudier le comportement des supraconducteurs sans bande d'énergie interdite.

La formule (II.12) montre que la conductivité ne dépend pas de la forme exacte du paramètre d'ordre mais uniquement de la valeur moyenne de son carré dans la mesure évidemment où il satisfait à l'équation (II.11). La mesure de la conductivité est une mesure de $\langle |\Delta|^2 \rangle$.

Nous allons maintenant discuter successivement la dépendance en fonction de la température et en fonction du champ magnétique.

a) - Nous rappelons que $1/\tau_K$ est une fonction de la température donnée par :

$$\text{Log } \frac{T}{T_c} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) \quad (\text{II.13})$$

D'un point de vue expérimental $1/\tau_K$ est aussi donné par :

$$\frac{1}{\tau_K} = \frac{2e}{3c} v_F \propto H_{c2}(T) \quad (\text{II.14})$$

Au voisinage de T_c , $1/\tau_K$ est petit et nous pouvons faire $\text{sech } \frac{\omega}{2k_B T} = 1$ dans la formule générale. Nous obtenons alors

$$\frac{K_s}{K_n} = 1 - \frac{3}{8\pi} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^3 \cdot \frac{1}{2\tau_K} \langle |\Delta|^2 \rangle$$

$$\text{ou } \frac{K_s}{K_n} = 1 - \frac{3}{2\pi^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \cdot \frac{\langle |\Delta^2| \rangle}{(k_B T_c)^2} \quad (\text{II.15})$$

Dans la limite opposée $T \ll T_c$.

$$K_s = K_n - \frac{8\sigma}{e^2 T} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \tau_K^2 \langle |\Delta|^2 \rangle \quad (\text{II.16})$$

avec $\frac{1}{\tau_K} = \Delta_{\text{BCS}}$

La conductivité est toujours plus faible que dans l'état normal et la variation à l'ordre $|\Delta|^2$ s'annule à $T = 0$ et $T = T_c$.

Pour une température quelconque on peut intégrer à l'aide des fonctions

$$\psi^1(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n + \rho)^2} \quad (\text{II.17})$$

$$\psi^2(\rho) = -2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n + \rho)^3}$$

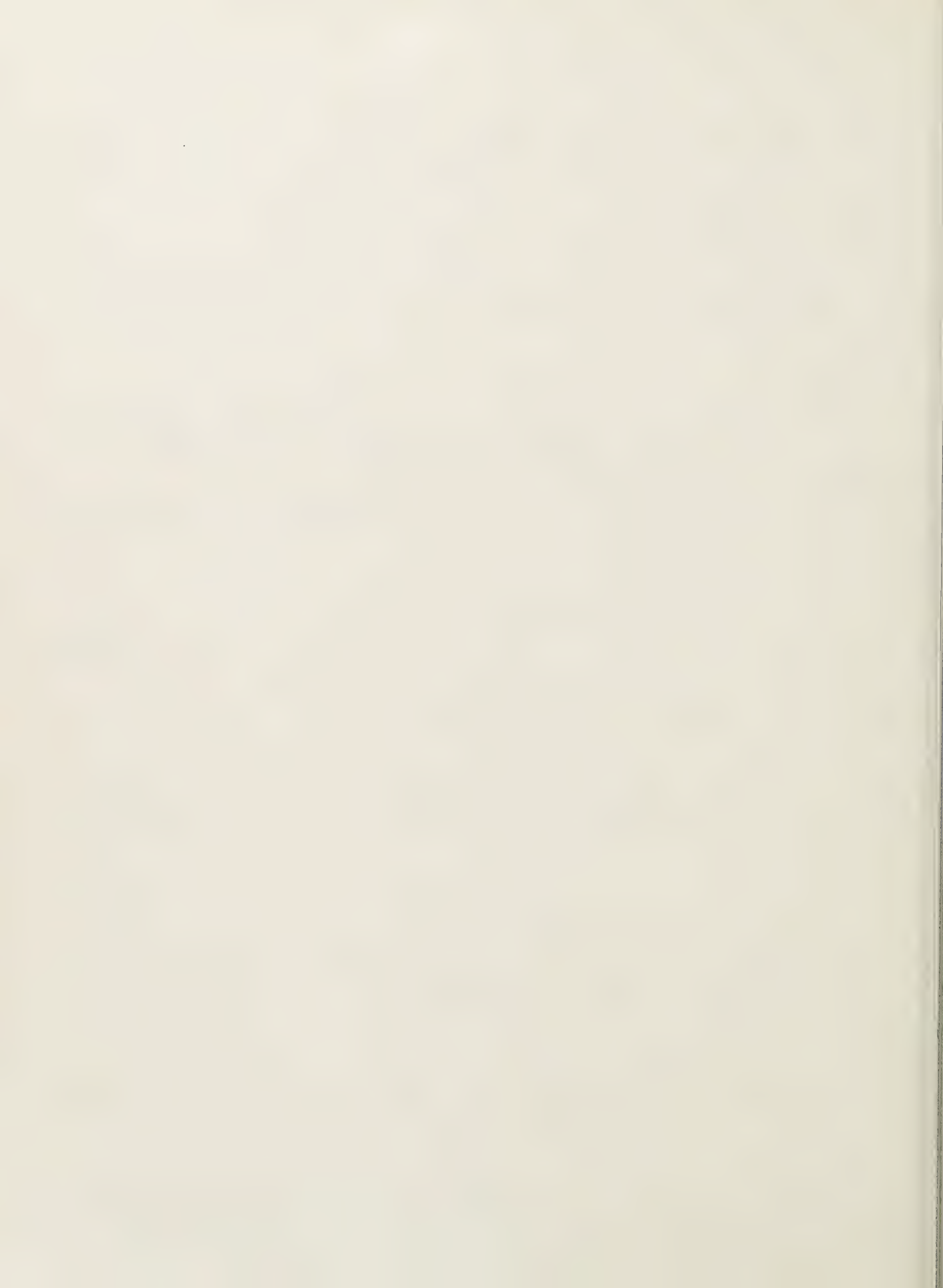
$$K_s = K_n - \frac{\sigma \langle |\Delta^2| \rangle}{2e^2 T} \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \left[\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) \right] \quad (\text{II.18})$$

b) - Dépendance en fonction du champ magnétique.

Cette dépendance provient de la valeur moyenne de $|\Delta|^2$. Nous avons (Maki 1964.c, Caroli, Cyrot, De Gennes 1965)

$$\langle |\Delta^2| \rangle = \frac{e c k_B T}{\sigma} \frac{H c_2 - H}{\left[2\kappa_2^2(T) - 1\right] \beta_A} \frac{1}{\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right)} \quad (\text{II.19})$$

H est le champ appliqué. β_A est une constante caractéristique du réseau ($\beta_A = 1,12$ pour le réseau triangulaire). Des équations (II.18) et (II.19) nous obtenons la formule générale pour la contribution électronique à la conductivité thermique



au voisinage du champ critique supérieur H_{c2} :

$$K_s - K_n = \frac{ck_B}{2e} \frac{H_{c2} - H}{\beta_A (2\kappa_2^2(T) - 1)} \frac{1}{\psi^1 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \right)} \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \left[\psi^1 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \right) + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \times \psi^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \right) \right] \quad (II.20)$$

Pour comparer facilement la théorie avec l'expérience, il nous semble utile d'introduire l'aimantation M qui est donnée par

$$\langle |\Delta|^2 \rangle = \frac{4\pi M e c k_B T}{\sigma \psi^1 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K} \right)}$$

Nous considérons les deux courbes $K_s(H)$ et $M(H)$ et nous faisons le rapport de leur pente à H_{c2} . Nous obtenons alors

$$\frac{dK_s}{dH} \bigg|_{H=H_{c2}} \frac{dM}{dH} \bigg|_{H=H_{c2}} = - \frac{2\pi k_B T}{e} \frac{x \left[\psi^1 \left(\frac{1}{2} + x \right) + x \psi^2 \left(\frac{1}{2} + x \right) \right]}{\psi^1 \left(\frac{1}{2} + x \right)} \quad (II.21)$$

où x est donné par (II.13).

$$\text{Log} \frac{T}{T_c} = \psi \left(\frac{1}{2} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} + x \right)$$

Le rapport des pentes élimine les caractéristiques du matériau. C'est une fonction universelle de la température qui se prête facilement à la vérification expérimentale si on mesure simultanément l'aimantation et la conductivité thermique.

Nous remarquerons encore que l'existence même d'une pente non nulle à H_{c2} de la conductivité thermique confirme notre théorie. Une méthode de bande



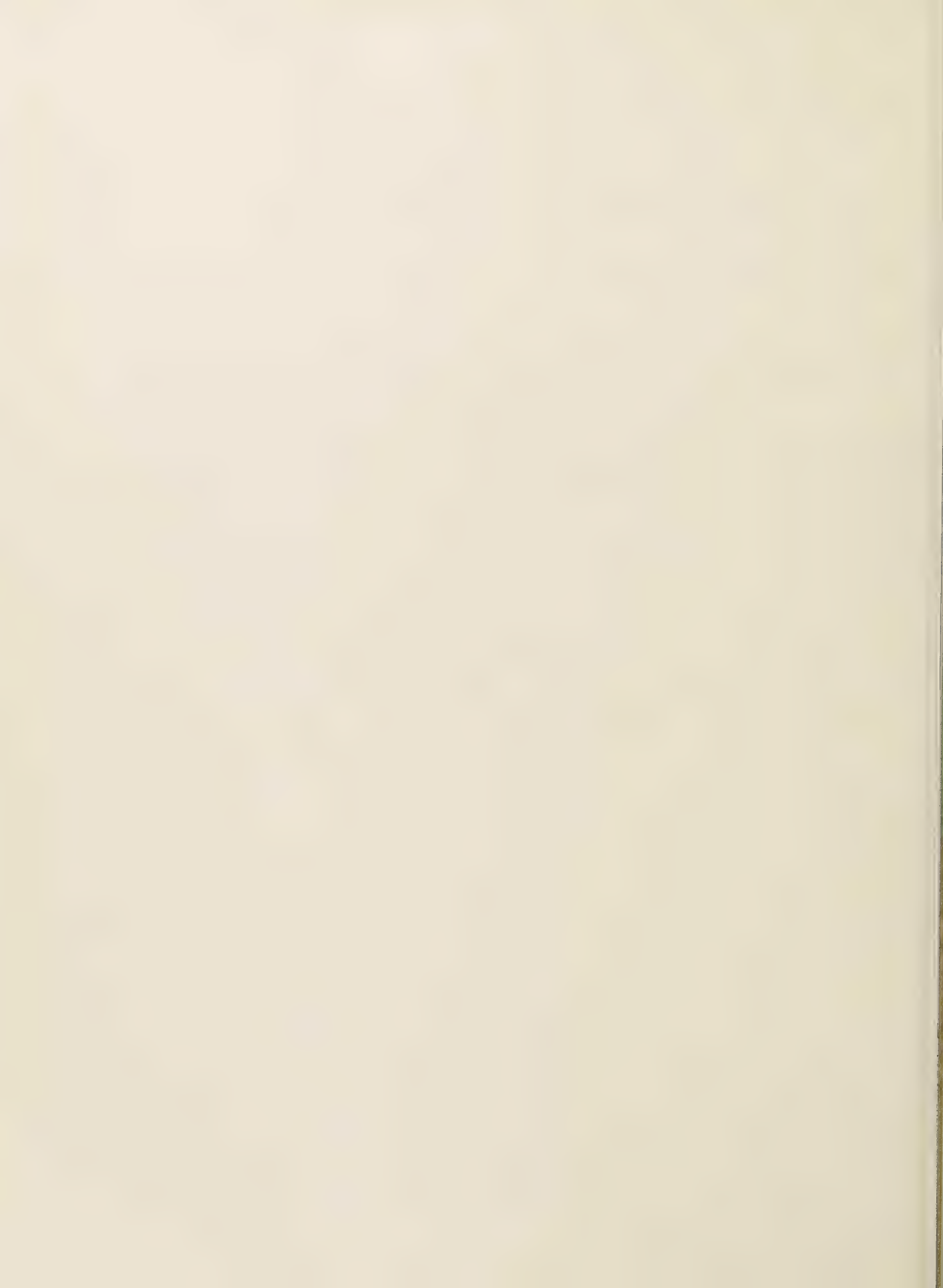
d'énergie interdite effective donne en effet

$$\frac{K_s - K_n}{K_n} \propto (\langle |\Delta|^2 \rangle)^{3/2} \propto (H_{c2} - H)^{3/2}$$

c'est-à-dire une pente nulle à H_{c2} .

- COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX DANS L'ETAT MIXTE.

La vérification expérimentale de la théorie a été faite principalement par deux groupes. Le groupe de Rutgers (Lindenfeld 1966) a employé des alliages In Bi et Pb Bi . La courbe de la conductivité thermique en fonction du champ présente toujours une pente finie à H_{c2} . Ils ont utilisé la méthode que nous avons proposée pour présenter leur résultat. La figure 2 montre les points expérimentaux sur les alliages à base d'indium. Dans l'échantillon contenant 2 % de Bismuth, les points expérimentaux sont exactement sur la courbe théorique. Il n'y a alors aucun paramètre ajustable. Des expériences ont été faites à plus basse température sur des échantillons plus sales. Elles montrent bien la courbure de la courbe théorique. Les valeurs expérimentales sont cependant systématiquement trop faibles (de 30 %). Ce fait a priori surprenant puisque la théorie suppose $\ell \ll \xi_0$ s'explique par une contribution non négligeable des phonons. Dans les alliages les plus sales la contribution électronique est faible et la contribution des phonons est relativement plus importante. Elle a alors tendance à diminuer le rapport. Malheureusement cette contribution est mal connue quantitativement. C'est une des raisons qui a poussé un autre groupe (Parks 1967) à se servir de films évaporés. La contribution des phonons est alors presque inexistante. Ceci s'explique probablement par un libre parcours moyen des phonons extrêmement faible car il est limité par la petite taille des cristaux qui sont caractéristiques de ces films. Comme on opère en champ parallèle, on évapore avant et après le film une couche de manganèse qui détruit la supraconductivité de surface. Le résultat le plus spectaculaire est la linéarité de la conductivité en fonction du champ dans tout le domaine de champ depuis H_{c1} jusqu'à H_{c2} . Il semble donc que la validité des résultats théoriques soit plus grande que la limite stricte dans laquelle nous les avons obtenus. De même la pente semble peu sensible aux variations du libre parcours moyen dans la limite où il reste plus petit que la distance de cohérence.



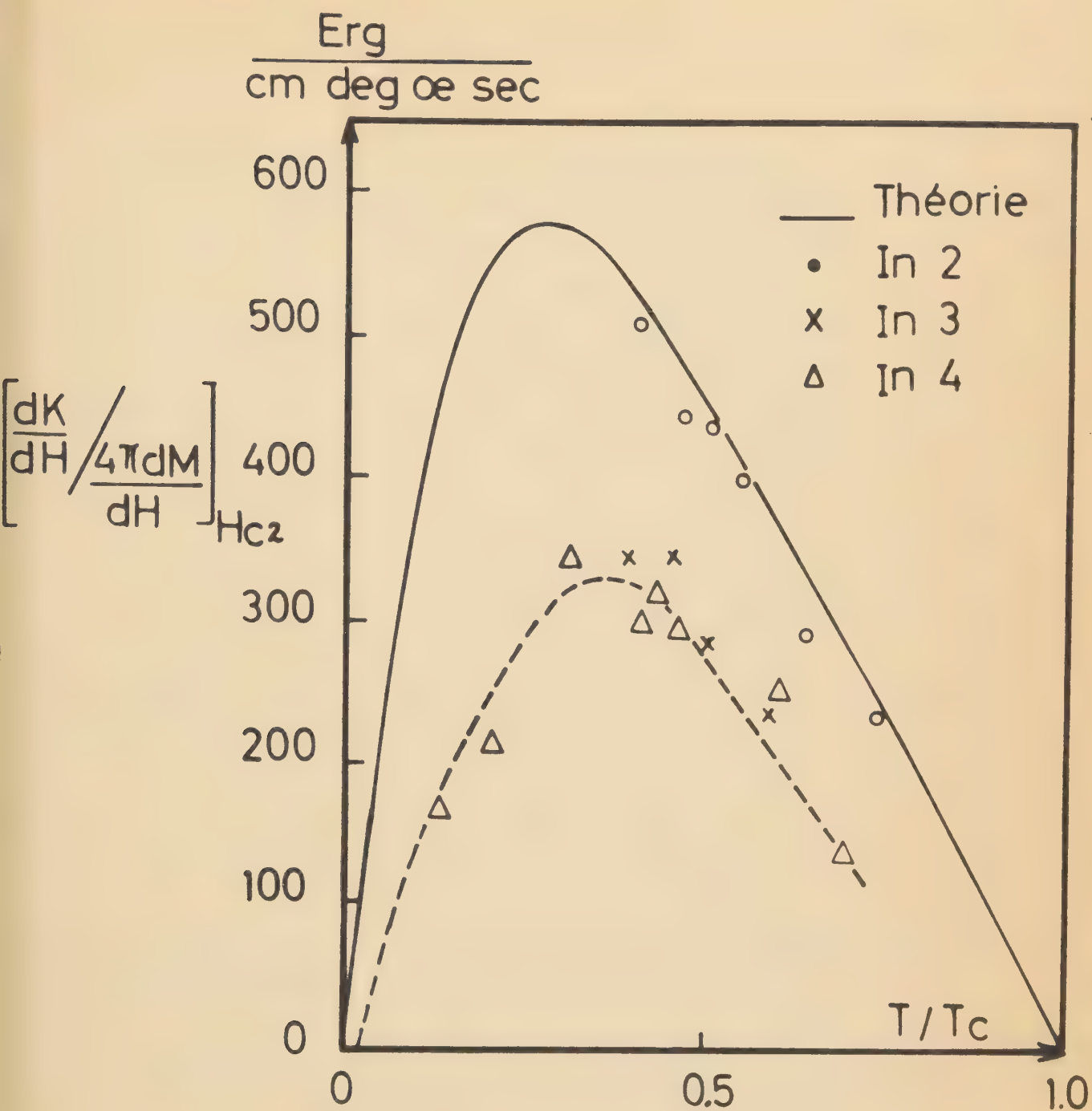


FIG II 2

Les deux séries d'expériences (en accord avec la théorie) ne donnent pratiquement aucune anisotropie au voisinage de H_{c2} .

5. - RESULTATS THEORIQUES POUR LES FILMS EN CHAMP PARALLELE.

Nous avons remarqué que la formule (II.12) est valable au voisinage de H_{c3} en remplaçant $\langle |\Delta|^2 \rangle$ par sa valeur dans le film. Deux cas sont à considérer :

a) - L'épaisseur du film est beaucoup plus faible que la distance de cohérence $\xi(T)$. Le paramètre d'ordre est constant dans l'échantillon. Ce cas a déjà été traité en détail par Maki pour toutes les valeurs du champ magnétique.

Nous retrouvons ces résultats au voisinage du champ critique supérieur du film H_{c3} où nous avons

$$\langle |\Delta|^2 \rangle = \frac{0,59}{\sqrt{2}} \frac{ec k_B T}{\sigma} \frac{H_{c3} - H}{\kappa_2^2(T) - 0,156} \frac{1}{\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right)} \quad (\text{II.22})$$

Si le gradient de température est parallèle au film, la pente de la conductivité thermique à H_{c3} est très simplement reliée à celle à H_{c2} .

$$\left. \frac{dK_s}{dH} \right|_{H_{c3}} = \frac{\kappa_2^2(T) - 0,156}{\kappa_2^2(T) - 0,5} \left. \frac{dK_s}{dH} \right|_{H_{c2}} \quad (\text{II.23})$$

b) - Si l'épaisseur du film est plus grande que la longueur de cohérence à la température donnée $d > \xi(T)$, nous avons :

$$\langle |\Delta|^2 \rangle = \frac{ec k_B T}{\sigma} \frac{1}{d} \sqrt{\frac{\pi c}{1,18 e H_{c3}}} \frac{H_{c3} - H}{\kappa_2^2(T) - 0,156} \frac{1}{\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right)} \quad (\text{II.24})$$

et nous obtenons approximativement

$$\left. \frac{dK_s}{dH} \right|_{H_{c3}} \approx \frac{\kappa_2^2(T) - 0,156}{\kappa_2^2(T) - 0,5} \cdot \left. \frac{dK_s}{dH} \right|_{H_{c2}} \cdot \frac{2\xi(T)}{d} \quad (\text{II.25})$$

On peut noter dans ce cas la dépendance en $\frac{1}{d}$ de la pente de la conductivité thermique à Hc_3 .

- COMPARAISONS DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX AU VOISINAGE DE Hc_3

La conductivité thermique d'un film sale est très faible. Nous avons pensé que nos résultats seraient difficiles à confirmer expérimentalement. En fait la vérification s'est avérée facile et l'accord excellent probablement à cause de l'absence dans ces films de contribution due aux phonons. Il existe actuellement un grand nombre d'expériences. La dépendance en $1/d$ (où d est l'épaisseur du film) de la pente à Hc_3 a été montrée sur un alliage d'indium plomb de $\kappa = 0,80$ (fig. 3). La figure 4 montre la pente à Hc_3 en fonction de T/T_c . L'accord avec la théorie est excellent. D'autres expériences ont été faites par Smith sur des films d'étain où le libre parcours moyen des électrons va de 18 % à 85 % de ξ_0 . Notre expression qui n'est valable que pour $\ell \ll \xi_0$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ceci suggère que la conductivité thermique est peu sensible au libre parcours moyen des électrons dans la limite où ℓ est plus petit que ξ_0 . La dépendance linéaire en champ s'étend aussi sur des régions plus importantes que celles prévues par la théorie. Il est donc intéressant de noter qu'expérimentalement le domaine de validité de la formule (II.12) semble assez important.

Nous pouvons conclure que la conductivité thermique est un bon exemple pour dissocier les notions autrefois confondues de paramètre d'ordre et de bande d'énergie interdite dans le spectre d'excitation. Ces deux grandeurs ne sont égales que dans le cas d'un supraconducteur B.C.S. et la supraconductivité est caractérisée uniquement par un paramètre d'ordre non identiquement nul. Nous avons l'exemple ici d'une propriété physique qui reste différente de celle dans l'état normal tant que le paramètre d'ordre n'est pas nul.

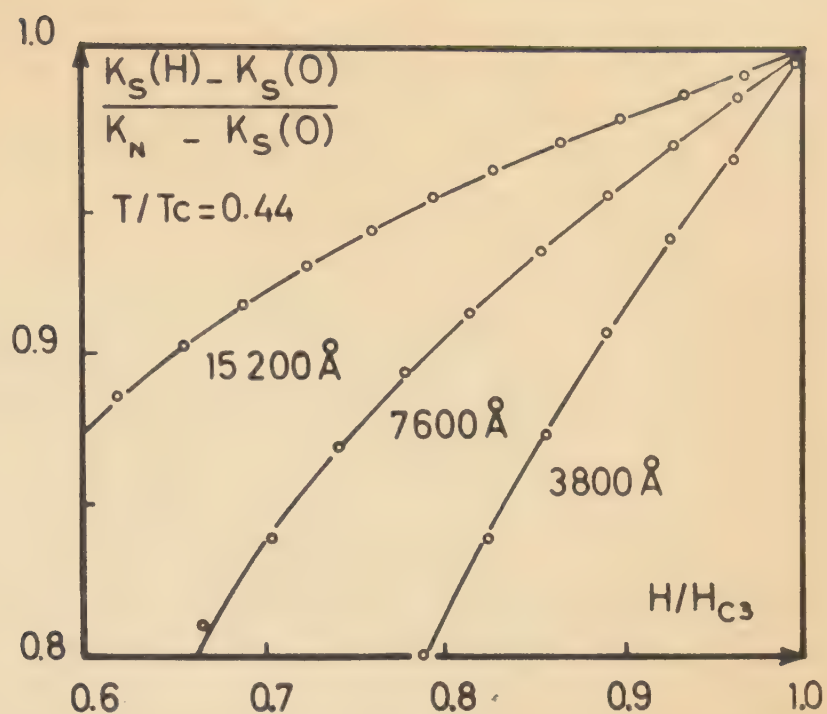


FIG II 3 : Conductivité thermique en fonction du champ magnétique pour des films d'épaisseurs variables.

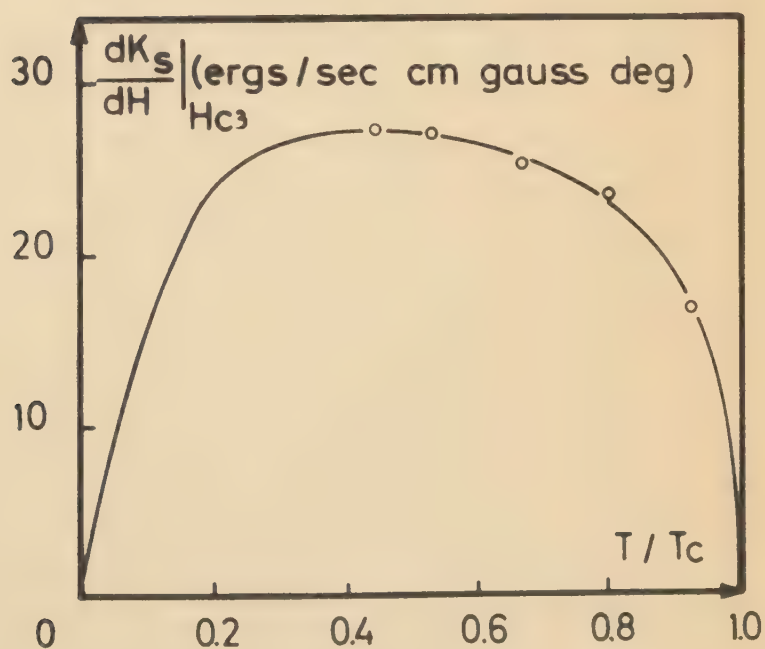


FIG II 4

CHAPITRE III

EFFETS DISSIPATIFS DANS LES SUPRACONDUCTEURS

AU VOISINAGE DU CHAMP CRITIQUE SUPERIEUR H_{c2}

1. - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES SUPRACONDUCTEURS DE DEUXIEME ESPECE.

Dans cette première partie nous montrons l'intérêt de la résonance magnétique nucléaire pour l'étude des supraconducteurs dans la phase de Schubnikov. Nous donnons alors une formule générale pour le temps de relaxation spin-réseau T_1 . Nous la discutons successivement dans les deux limites supraconducteurs sales ($\ell \ll \xi_0$) et supraconducteurs propres ($\ell \gg \xi_0$). Nous comparons nos prévisions théoriques avec des expériences effectuées sur le Niobium.

1°) - Résonance nucléaire et supraconducteurs dans la phase de Schubnikov.

Les premières expériences de relaxation nucléaire en champ nul (Hebel 1957-59) ont été historiquement très importantes pour confirmer la théorie de Bardeen Cooper et Schrieffer et mettre en évidence les effets de cohérence. Cette méthode d'étude de la supraconductivité a maintenant un regain d'intérêt dans l'étude des supraconducteurs de deuxième espèce. Mais les problèmes aussi bien théoriques qu'expérimentaux qu'elle soulève sont très différents de ceux des supraconducteurs de première espèce. Le champ magnétique pénètre au dessus de H_{c1} dans l'échantillon. Cela simplifie les expériences et permet de prendre des échantillons relativement gros où les effets de surface ne sont pas trop importants (Anderson 1959). En contre-partie, la pénétration du champ n'est pas uniforme. Elle se fait sous forme d'un réseau périodique et conduit à l'élargissement des raies de résonance. De plus dans beaucoup de cas pratiques, cette pénétration idéale n'est pas celle réalisée dans l'échantillon. Dans les grains dont on se sert en résonance les lignes de tourbillons peuvent être plus ou moins accrochées à des défauts de surface ou en volume et ne pas présenter la

structure périodique. Au point de vue théorique les principaux effets de la structure en lignes de tourbillons sont les suivants :

- a) La non uniformité du champ magnétique élargit la raie de résonance. La largeur de la raie est fonction de la distribution du champ. Connaissant théoriquement la répartition du champ on peut calculer les premiers moments de cette distribution et les comparer avec ceux de la raie de résonance (Pincus 1964, Silbernagel 1966). Si la distribution de champ s'étend sur un intervalle nettement plus grand que la largeur intrinsèque de la raie, l'étude de la forme de la raie peut alors donner des indications sur la distribution de champ. Un certain nombre d'études sont faites dans ce sens sur le Vanadium (Fite 1966) et le Niobium (Delrieu 1966). Les premiers résultats ont montré la structure triangulaire du réseau de lignes de tourbillons.

- b) La relaxation spin réseau n'est plus uniforme. Les noyaux relaxeront plus ou moins rapidement suivant leurs positions. Le temps de relaxation nous renseignera sur la densité d'états locale des excitations du supraconducteur. En effet le taux de relaxation $1/T_{1S}$ dans un supraconducteur de type B.C.S. est relié à sa valeur dans l'état normal $1/T_{1N}$ (à la même température) par

$$\frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1N}} \quad 2 \int_{\Delta_{BCS}}^{\infty} d\omega \left[\frac{N(\omega)}{N_0} \right]^2 \left(1 + \frac{\Delta_{BCS}^2}{\omega^2} \right) \left(- \frac{\partial f}{\partial \omega} \right) \quad (III.1)$$

$N(\omega)$ est la densité d'états dans la phase supraconductrice. $N^2(\omega)$ représente l'espace de phase possible pour une excitation d'énergie ω diffusée d'une manière essentiellement élastique par un spin nucléaire. f est la fonction de Fermi. La quantité $1 + \Delta_{BCS}^2/\omega^2$ est un facteur de cohérence qui est caractéristique de la formation des paires de moment nul. Elle est toujours comprise entre 1 et 2. Le comportement de $1/T_{1S}$ est donc nettement dominé par le comportement de $N(\omega)$ qui a dans ce cas un pic aigu à $\omega = \Delta_{BCS}$, surtout à basse température où seules les excitations de faibles énergies interviennent.

Dans un supraconducteur de 2ème espèce, au voisinage de H_{c1} , il y a des excitations de basses énergies et les atomes près du coeur des lignes de tourbillons relaxeront pratiquement comme ceux du métal normal (Caroli Matricon 1965). Par contre loin des lignes de tourbillons les noyaux relaxeront prati-

quement comme ceux d'un supraconducteur B.C.S. La relaxation ne sera plus exponentielle. Une décroissance exponentielle initiale rapide due aux atomes près des lignes de vortex sera suivie par une décroissance exponentielle beaucoup plus lente avec le temps de relaxation B.C.S. Si les vortex sont très espacés (matériau de grand κ au voisinage de H_{c1}) les coeurs des lignes ne représentent qu'une faible fraction du volume total et seule la décroissance ECS sera expérimentalement observable. Dans le cas général on pourra cependant observer une relaxation exponentielle si la diffusion de spin est importante (Caroli 1965), ou si l'on bouge le réseau de lignes de tourbillon par rapport aux spins (Fite 1966). Dans ce dernier cas chaque spin relaxe avec le taux moyen de tout le réseau. Ce taux moyen $\langle T_{IS}^{-1} \rangle$ est proportionnel à la température comme dans le métal normal et à la densité de vortex $\langle T_{IS}^{-1} \rangle \propto T_{IN}^{-1} B/H_{c2}$.

Au voisinage de H_{c2} le taux de relaxation est toujours donné par une formule analogue à (II.1). Un premier terme fait intervenir la densité d'états que nous avons calculée dans le chapitre précédent. Le second est analogue à un facteur de cohérence et reste relativement peu important à basse température. On peut donc prévoir que pour $T \ll T_c$ les énergies en jeu sont petites et $N(\omega)$ est plus petit que dans le métal normal ; le taux de relaxation nucléaire sera plus petit que dans le métal normal. Par contre nous verrons qu'à haute température $T \lesssim T_c$, $T_{IN}^{-1} < T_{IS}^{-1}$. Le taux de relaxation est plus grand que dans le métal normal car le facteur de cohérence est plus grand que l'unité (Cyrot 1966, Groupe d'Orsay 1966).

Nous discuterons ici en détail du comportement de la relaxation au voisinage de $H_{c2}(T)$ à différentes températures. Dans une première partie nous donnerons une formule générale pour le taux de relaxation T_{IS}^{-1} . Nous étudierons successivement la limite $\ell \ll \xi_0$ et la limite $\ell \gg \xi_0$. Nous comparerons alors les prévisions théoriques avec les expériences existantes.

2°) - Formule générale pour le temps de relaxation spin-réseau.

Nous calculerons T_1 en supposant que la relaxation du spin nucléaire est due aux électrons diffusés par le noyau avec un renversement de leur spin.

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \int I.S(r) \quad (III.2)$$

Une simple théorie de perturbation nous donne alors (Abragam 1961).:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4I}{3} (I + 1) \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle S(r,0) \cdot S(r,t) \rangle \quad (\text{III.3})$$

où $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne prise sur l'état de base des électrons en l'absence de perturbation. Cette fonction de corrélation contient donc toute la variation de $1/T_1$.

$S(r)$ est une forme bilinéaire des opérateurs de création et d'annihilation $\psi^+(r)$ et $\psi(r)$ d'un électron au point r .

$$S = \psi^+(r) \sigma \psi(r) \quad \psi(r) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(r) \\ \psi_{\downarrow}(r) \end{pmatrix}$$

σ est la matrice de Pauli. La fonction de corrélation du spin fait intervenir la moyenne de quatre opérateurs. Pour la calculer nous utilisons l'approximation de Hartree-Fock-Gorkov. Par exemple pour le terme $S^- S^+$ nous avons :

$$\begin{aligned} \langle S^-(r,0) S^+(r,t) \rangle &= \langle \psi_{\downarrow}^+(0) \psi_{\downarrow}(0) \psi_{\uparrow}^+(t) \psi_{\uparrow}(t) \rangle \\ &= \langle \psi_{\downarrow}^+(0) \psi_{\downarrow}(t) \rangle \langle \psi_{\uparrow}(0) \psi_{\uparrow}^+(t) \rangle - \\ &= \langle \psi_{\downarrow}^+(0) \psi_{\uparrow}^+(t) \rangle \langle \psi_{\downarrow}(0) \psi_{\uparrow}(t) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

D'autre part tant que les effets du paramagnétisme de Pauli sont négligeables nous avons les relations de symétrie

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\uparrow}^+(0) \psi_{\uparrow}(t) \rangle &= \langle \psi_{\downarrow}^+(0) \psi_{\downarrow}(t) \rangle \\ \langle \psi_{\downarrow}(0) \psi_{\uparrow}(t) \rangle &= - \langle \psi_{\uparrow}(0) \psi_{\downarrow}(t) \rangle \end{aligned}$$

$\langle S(0) \cdot S(t) \rangle$ s'obtient alors en multipliant (III.4) par le facteur 3/2.

Nous introduisons alors les fonctions :

$$G^>(r, r', t) = \langle \psi(r, t) \psi^+(r', 0) \rangle$$

$$G^<(r, r', t) = \langle \psi^+(r', 0) \psi(r, t) \rangle$$

(III.5)

$$F^>(r, r', t) = \langle \psi(r, t) \psi(r', 0) \rangle$$

$$F^{+>}(r, r', t) = \langle \psi^+(r, t) \psi^+(r', 0) \rangle$$

et leurs transformées de Fourier par rapport au temps : $G^>(r, r', \omega)$, $G^<(r, r', \omega)$, $F^>(r, r', \omega)$, $F^{+>}(r, r', \omega)$

Avec ces notations nous avons :

$$\frac{1}{T_1} = 2I (I + 1) \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \right)^2 \int d\omega \left[G^>(r, r, \omega) G^<(r, r, \omega) + F^{+>}(r, r, \omega) F^<(r, r, \omega) \right] \quad (\text{III.6})$$

Pour un métal normal les fonctions F et F^+ sont identiquement nulles. $G^<(r, r, \omega)$ représente la densité d'électrons d'énergie ω au point r . $G^>(r, r, \omega)$ représente de même la densité de trous d'énergie ω . La formule (III.6) montre simplement que le taux de relaxation est proportionnel à la densité initiale d'électrons et à la densité finale de trous. L'énergie est conservée car les différences d'énergie entre états du spin nucléaire sont très petites et négligeables en pratique. Comme le système est en équilibre thermodynamique nous avons (Kadanoff et Baym 1962) :

$$G^<(r, r, \omega) = N_0 f(\omega) \quad (\text{III.7})$$

$$G^>(r, r, \omega) = N_0 [1 - f(\omega)]$$

N_0 est la densité d'états au niveau de Fermi. (III.6) s'écrit alors :

$$\frac{1}{T_1} = C N_0^2 \int d\omega f(\omega) [1 - f(\omega)]$$

$$= C k_B T N_0^2$$

C ne dépend pas de la température, on retrouve la loi de Korringa.

Pour un supraconducteur les équations (III.7) se généralisent d'une manière évidente :

$$\begin{aligned} G^<(r, r, \omega) &= N(r, \omega) f(\omega) \\ G^>(r, r, \omega) &= N(r, \omega) [1 - f(\omega)] \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

où $N(r, \omega)$ est la densité d'états que nous avons calculée dans le premier chapitre. On peut de même montrer que les fonctions F s'écrivent :

$$\begin{aligned} F^<(r, r, \omega) &= M(r, \omega) f(\omega) \\ F^>(r, r, \omega) &= M(r, \omega) [1 - f(\omega)] \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

avec ces notations nous avons :

$$\frac{1}{T_1} = 2I(I + 1) \left(\frac{e\hbar}{3} \gamma_e \gamma_n \right)^2 \int d\omega f(\omega) [1 - f(\omega)] [N^2(r, \omega) + M(r, \omega)^2] \quad (\text{III.10})$$

La similitude de cette formule avec (III.1) est frappante, $M(r, \omega)$ joue le rôle d'un facteur de cohérence. Nous allons maintenant calculer explicitement $M(r, \omega)$ dans les deux cas limites où le libre parcours moyen des électrons est petit ou grand devant la distance de cohérence.

3°) - Relaxation nucléaire dans les supraconducteurs sales (Cyrot 1966).

Dans le chapitre précédent nous avons montré que pour les supraconducteurs sales au voisinage de $H_{c2}(T)$ la densité d'états peut se calculer par un développement en puissance de Δ . Nous ferons de même pour le calcul de $M(r, \omega)$. En fait les fonctions dont le développement en puissance de Δ est simple sont les fonctions de Green thermodynamiques (Abrikosov 1963) :

$$\begin{aligned} G(r, r', \tau) &= \langle T_\tau \psi(r, \tau) \psi^\dagger(r', 0) \rangle \\ F(r, r', \tau) &= \langle T_\tau \psi(r, \tau) \psi(r', 0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

où T_τ est l'opérateur chronologique pour le temps imaginaire τ . La valeur moyenne est comme dans l'équation (III.5) une valeur moyenne thermodynamique. Ces fonctions sont périodiques en τ de période $1/k_B T$ et on peut les décomposer en série de Fourier :

$$G(r, r', \tau) = \sum_n G(r, r', \omega_n) e^{i \omega_n \tau} \quad \omega_n = (2n + 1) \pi k_B T$$

$$F(r, r', \tau) = \sum_n F(r, r', \omega_n) e^{i \omega_n \tau}$$

(III.12)

$N(r, \omega)$ et $M(r, \omega)$ sont alors données par les discontinuités de $G(r, r, \omega_n)$ et $F^+(r, r, \omega_n)$ sur l'axe réel.

$$2i \pi N(r\omega) = G(r, r - i\omega + \delta) - G(r, r - i\omega - \delta)$$

$$2i \pi M(r\omega) = F(r, r - i\omega + \delta) - F(r, r - i\omega - \delta)$$

(III.13)

Les équations du mouvement pour les fonctions F et G sont données par Gorkov. Au premier ordre en Δ on a :

$$F(r, r', \omega_n) = \int G^0(r, \ell, \omega_n) \Delta(\ell) G^0(r', \ell - \omega_n) d_3 \ell$$

(III.14)

La fonction $G^0(r, r', \omega_n)$ est la fonction de Green du métal normal. Dans un matériau sale elle dépend évidemment de la configuration des impuretés. Pour obtenir un résultat qui ait un sens physique il faudra moyenner $1/T_1$ sur toutes les configurations d'impuretés.

En utilisant les règles données au chapitre II on peut facilement obtenir (III.14) et donc $M(r, \omega)$.

$$M(r, \omega) = N_0 \int d_3 q \frac{\hbar \omega}{4\omega^2 + D q^2} \Delta(q) e^{iq \cdot r}$$

(III.15)

$D = \frac{1}{3} v_F \ell$. Au voisinage de la transition $\Delta(r)$ satisfait alors à l'équation

linéarisée du type Ginsburg-Landau (II.11), Comme nous l'avons expliqué nous pouvons remplacer $\overline{q}^2$ par $(D \tau_K)^{-1}$ (III.15) s'écrit alors :

$$M(r, \omega) = N_0 \Delta(r) \cdot \frac{4\omega}{4\omega^2 + \left(\frac{1}{\tau_K}\right)^2} \quad (\text{III.16})$$

En remplaçant $N(r, \omega)$ et $M(r, \omega)$ tiré des équations (I.17) et (III.16) dans (III.10) nous obtenons pour le taux de relaxation au point r :

$$\frac{R_S(r) - P_N}{R_N} = -4 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial \omega} \frac{8\omega^2 \tau_K^2 - 1}{(4\omega^2 \tau_K^2 + 1)^2} |\Delta(r)|^2 \tau_K^2 \quad (\text{III.17})$$

Avant de discuter cette formule nous devons faire une remarque sur sa démonstration. En fait nous avons moyenné $M(r, \omega)$ et non $|M(r, \omega)|^2$ comme nous aurions dû le faire a priori, c'est-à-dire nous avons factorisé une moyenne de quatre fonctions de Green en produit de 2 moyennes de deux fonctions de Green. Ceci est en fait justifié par la forme ponctuelle de l'interaction d'échange (III.2). Le transfert de moment associé est alors de l'ordre de k_F et dans ce cas nous pouvons négliger la renormalisation.

- α) La formule (III.17) montre que le taux de relaxation en un point r ne dépend que du paramètre d'ordre en ce point. Cette propriété est identique à celle que nous avons obtenue pour la densité d'états $N(r, \omega)$. Elle est caractéristique du cas où $\ell \ll \xi_0$. On peut aussi remarquer que l'intégrand de (III.17) tend dans la limite des grandes énergies vers celui de (III.1) où Δ_{BCS} est remplacé par l'amplitude de Δ au point considéré. Ces excitations très localisées ne voient pas la variation spatiale du paramètre d'ordre.

- β) La dépendance en fonction de la température du taux de relaxation s'introduit dans (III.17) par l'intermédiaire de la fonction de Fermi et de $1/\tau_K$ donné par l'équation (II.13).

- au voisinage de T_c $\frac{1}{\tau_K}$ est petit

$$\frac{1}{\tau_K} \approx \frac{8k_B}{\pi} (T_c - T)$$

Nous obtenons alors :

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = \frac{\pi^2}{38 k_B T_c (T_c - T)} |\Delta(r)|^2$$

La relaxation est alors plus grande dans l'état supraconducteur que dans l'état normal.

- pour $T \rightarrow 0$ nous avons $\frac{1}{\tau_K} \rightarrow \Delta_{BCS}$ et

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = -4 \left(\frac{\Delta(r)}{\Delta_{BCS}} \right)^2$$

la relaxation est plus faible dans l'état supraconducteur. Qualitativement ceci s'explique bien car à basse température les excitations en jeu sont celles d'énergie de l'ordre de $k_B T$ à cause du facteur de Fermi. La densité d'états, est pour ces excitations, plus faible que la densité d'états dans l'état normal.

Vers T_c ceci n'est plus vrai. Comme le facteur de cohérence est plus grand que l'unité la relaxation est plus forte.

- Pour une température quelconque on peut intégrer (III.17) à l'aide des fonctions $\psi^1(x)$ et $\psi^2(x)$ définies en II.17.

$$\frac{R_S(r) - R_N}{R_N} = \frac{|\Delta(r)|^2 \tau_K}{2\pi k_B T_c} \left[\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T_c \tau_K}\right) + \frac{3}{4\pi k_B T_c \tau_K} \psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T_c \tau_K}\right) \right]$$

(III.18)

La fig. 1 donne la variation du coefficient de $\frac{|\Delta(r)|^2}{k_B T_c}$ en fonction de T/T_c .

γ) - La dépendance en fonction du champ magnétique provient de $|\Delta(r)|^2$. La valeur du paramètre d'ordre en un point dépend de la valeur du champ $H(r)$ en ce point. Nous avons (Maki 1964) :

$$|\Delta(r)|^2 = \left[H - H(r) \right]^2 \frac{e^2 \hbar^2 k_D^2}{4\pi \sigma} \frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} \right)} \quad (\text{III.19})$$

σ est la conductivité dans l'état normal et H est le champ appliqué. (III.17) s'écrit alors :

$$\frac{P_S(r) - R_n}{R_n} = \frac{e^2}{\sigma} \left[H - H(r) \right]^2 \frac{1}{4\pi k_D^2} \quad c_N^{\text{eff}} \quad (\text{III.20})$$

$$\text{avec} \quad c_N^{\text{eff}} = \frac{1}{4\pi k_D^2} \frac{e^2}{\sigma} \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} \right)} + \frac{3}{4\pi k_D^2} \frac{e^2}{\sigma} \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} + \frac{1}{4\pi k_D^2} \right)} \right] \right]$$

τ_A est donné par l'équation II.13. La fonction c_N^{eff} est représentée sur la figure 2. La formule (III.20) relie directement le temps de relaxation d'un noyau au point r au champ local en ce point. Une telle relation peut être vérifiée directement par des expériences d'échos de spins lorsque la longueur de corrélation est contrôlée par l'inhomogénéité du champ $H(r)$.

- 6) En général on mesure le taux de relaxation moyen pour tous les spins de l'échantillon. $\langle R \rangle$ est obtenu en remplaçant $H = H(r)$ par sa moyenne spatiale (Heki 1964),

$$\langle H = H(r) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi H(r) \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{III.21})$$

Cette quantité peut être mesurée directement sur la courbe d'aimantation. Les résultats essentiels de cette étude sont :

- La variation linéaire en fonction du champ magnétique au voisinage de H_{C2}

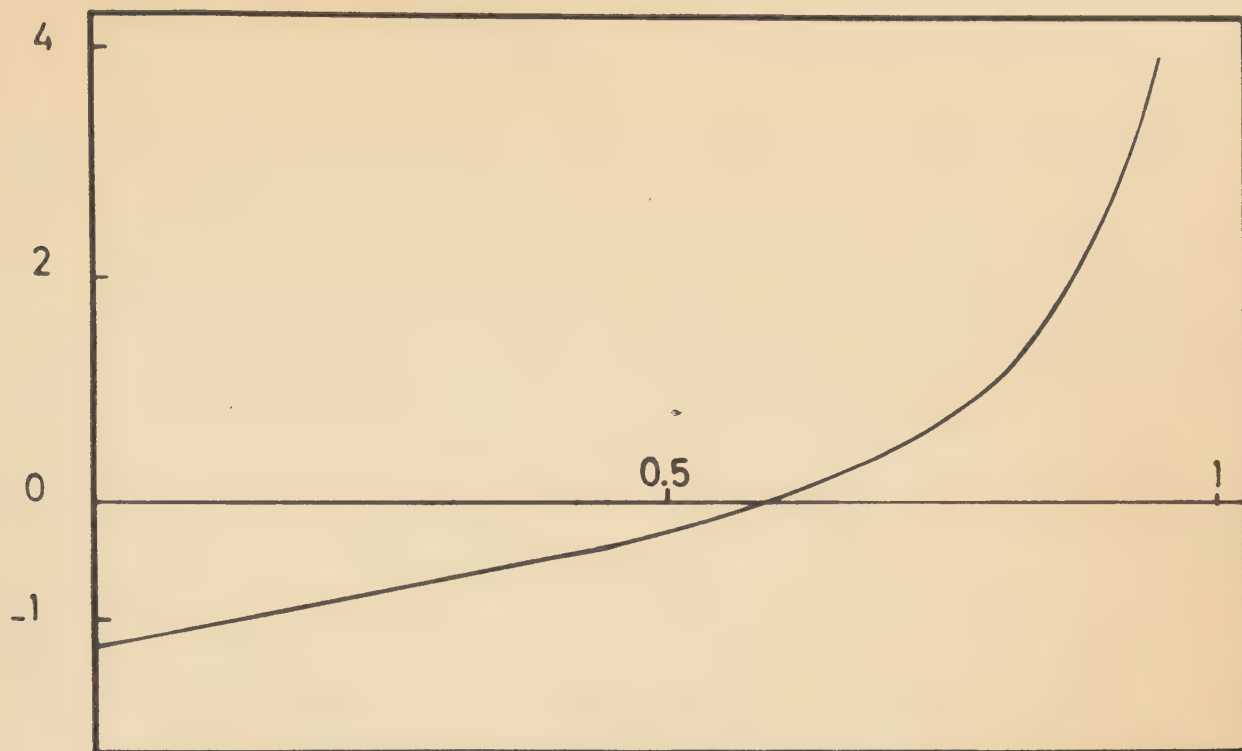


FIG III 1 : Coefficient de $(\Delta^{(2)}/k_B T_c)^2$ en fonction de $\frac{T}{T_c}$

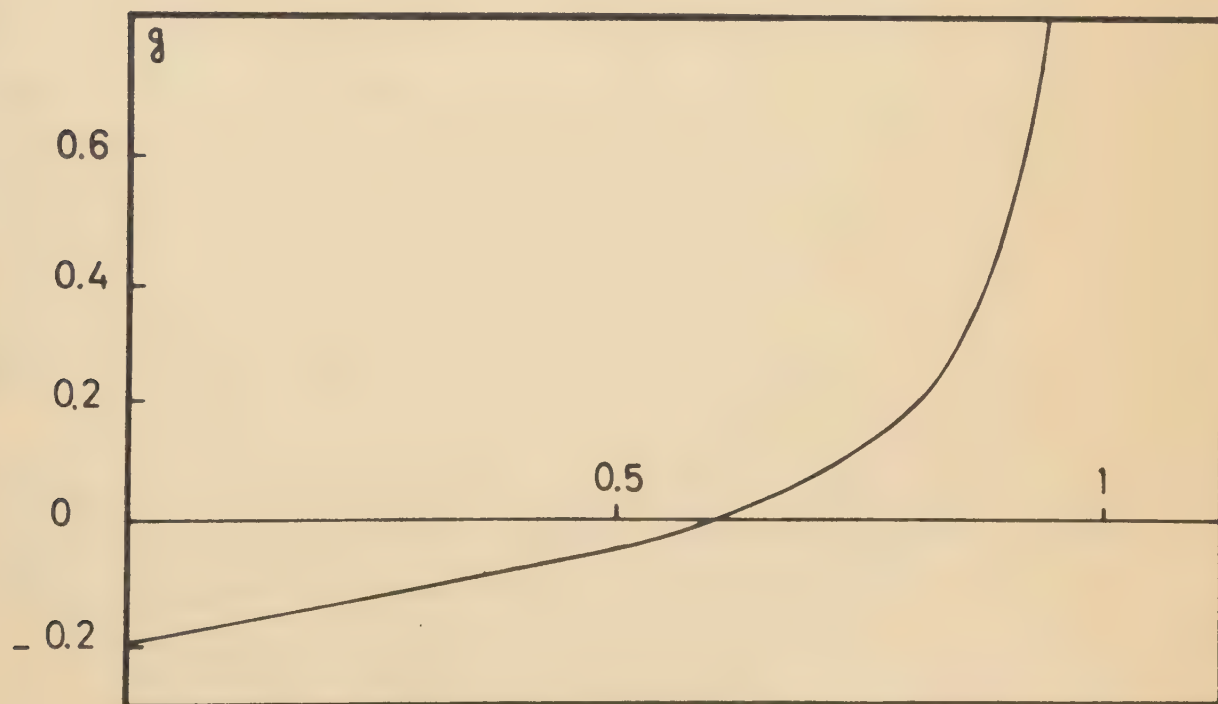


FIG III 2

- Le changement de signe de la pente de R_S en fonction du champ appliqué pour une température voisine de $0,6 T_c$.

Pour discuter ultérieurement des expériences, situons l'ordre de grandeur des variations de T_1^{-1} lorsque H varie de H_{c2} à la valeur la plus faible pour laquelle notre calcul à l'ordre Δ^2 reste valable. Les expériences d'effet tunnel montrent qu'un calcul de ce type s'applique pour :

$$\frac{H_{c2} - H}{H_{c2}} \lesssim 0,3$$

D'après (II.23) nous avons

$$T \ln \left[\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\max} - \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\min} \right] \lesssim \frac{0,3}{2\kappa_2^2(T) - 1}$$

4°) - Supraconducteurs propres (Orsav Group 1966).

Pour le cas d'un supraconducteur propre il faut s'attendre à des difficultés analogues à celles rencontrées dans le calcul de la densité d'états. Si l'on utilise un développement en puissance de Δ les excitations parallèles au champ magnétique vont donner une singularité dans la densité d'états. A basse température cette singularité logarithmique va jouer un rôle prépondérant et entraînera un comportement en $\log T$ pour les variations par rapport à l'état normal du taux de relaxation. Ce comportement est essentiellement différent de celui de la limite sale où $R_S - R_N / P_N$ est indépendant de la température. Mais dans le calcul de la densité d'états ce développement n'est valable que pour $\omega \gtrsim \Delta$ donc dans le calcul du taux de relaxation il ne sera justifié que pour $T \gtrsim \Delta$.

Le calcul est le même que dans la limite sale. Nous connaissons la densité d'états et il nous reste à calculer $M(r, \omega)$ donnée par (III.13) et (III.14) Nous allons exprimer la fonction de Green $G^0(r, r')$ dans le métal normal en fonction des fonctions d'onde à un électron $w_n(r)$ (cf. chap. I) :

$$G\omega_n(r, r') = \sum_n \frac{w_n^*(r) w_n(r')}{i\omega_n - \xi_n}$$

Par une méthode analogue à celle que nous avons employée pour obtenir la densité d'états, l'équation (III.14) se met sous la forme d'une transformée de Fourier d'une fonction de corrélation :

$$F^+(r, r, \omega_n) = 2\pi N_0 \int_{-\infty}^0 \langle K^+(t) \Delta^*(r(t)) \delta(r - r(0)) K(t=0) \rangle$$

$M(r, \omega)$ est alors donnée par :

$$\begin{aligned} M(r, \omega) &= -2 N_0 \int_{-\infty}^0 \langle K^+(t) \Delta^*(r(t)) \delta(r - r(0)) K(0) \rangle \sin 2 \omega t dt \\ &= -\frac{2}{v_F} \int dR \Delta^*(r+R) \exp \left[\frac{2ie}{c} \int_r^{r+R} A dl \right] \frac{1}{4\pi R^2} \sin \frac{2\omega R}{v_F} \end{aligned}$$

l'intégrale $\int A dl$ est prise sur le segment R.

On utilise pour Δ la forme d'Abrikosov et on prend la moyenne sur r de $M^2(r, \omega)$, soit :

$$\frac{\langle |M(r, \omega)|^2 \rangle}{N_0^2} = \frac{4}{v_F^2} \langle |\Delta^2| \rangle \left[\int dR \sin \theta d\theta \int_0^{\frac{eH}{2c} R^2 \sin^2 \theta} \sin \frac{2\omega R}{v_F} \right]^2 \quad (\text{III.22})$$

Il est intéressant de remarquer que l'intégrale que nous avons à calculer est l'intégrale sur les énergies de la densité d'états. Si on définit $n'(\omega)$ par

$$\frac{N(\omega) - N_0}{N_0} = 2 \frac{\langle |\Delta^2| \rangle \xi_T^2}{v_F^2} n'(\omega)$$

le taux de relaxation donné par (III.10) s'exprime en fonction de $n(\omega)$ et de sa dérivée $n'(\omega)$:

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = \frac{8 \xi_T^2 \langle |\Delta|^2 \rangle}{v_F^2} \cdot \frac{1}{kT} \int_0^\infty f(\omega) [1 - f(\omega)] [n'(\omega) + n^2(\omega)] d\omega \quad (\text{III.23})$$

Dans cette formule le premier terme de l'intégrand est la modification de la

densité d'états et le second représente l'effet du facteur de cohérence. Il ne dépend que de la densité d'états intégrée.

Nous pouvons trouver le comportement à basse température de la relaxation :

$$n'(\omega) = e^{-\omega^2 \over E_i} (\omega^2) \approx \text{Log } \omega^2 + C$$

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = - \frac{8 \xi_T^2}{v_F^2} \langle |\Delta|^2 \rangle \left(\text{Log } \frac{v_F}{T \xi_T} - 0,365 \right) \quad (\text{III.24})$$

Bien entendu (III.24) (comme III.23) n'est valable que si $T \gtrsim \Delta$. Pour la limite sale nous avons trouvé

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = - 4 \frac{\langle |\Delta|^2 \rangle}{\Delta_{ECS}^2}$$

Dans les deux limites le taux de relaxation est plus petit que dans le métal normal. La raison physique en a déjà été donnée. Il faut cependant remarquer la différence de comportement en fonction de la température.

La moyenne $\langle |\Delta|^2 \rangle$ est une fonction linéaire de $H_{c2} - H$. Un calcul approché a été fait par Maki et Tzuzuki (1965). Il semble pourtant préférable pour une comparaison de (III.23) avec l'expérience de garder $\langle |\Delta|^2 \rangle / H_{c2} - H$ comme un paramètre empirique.

Dans cette limite propre il existe aussi une distribution des valeurs de T_1 dans le réseau de vortex, mais il n'existe pas de relation simple entre $1/T_1(r)$ et le champ local comme c'était le cas dans la limite sale. Ces propriétés locales du cas sale sont dues au fait que le libre parcours moyen des électrons est nettement plus petit que la distance de cohérence ou la longueur de pénétration.

Les deux cas limites que nous avons étudiés en détail montrent un comportement nettement différent de la relaxation surtout à basse température. Nous prévoyons donc une forte dépendance en fonction du libre parcours moyen des électrons.

Le taux de relaxation dépend de deux facteurs, la densité d'états et le facteur de cohérence. Comme dans un supraconducteur B.C.S. le second joue un rôle relativement faible. L'effet dominant vient de la densité d'états. Avec le résultat du chapitre I nous pouvons prévoir les effets principaux du libre parcours moyen :

a) - A basse température, seules les énergies de l'ordre de kT interviennent à cause du facteur de Fermi. La forte dépendance de la densité d'états en fonction du libre parcours moyen, pour les faibles énergies v_F se retrouver dans la relaxation. Pour $T \ll T_c$ l'équation (III.23) s'écrit approximativement :

$$\frac{R_S - R_N}{R_N} = \frac{8 \xi_T^2}{v_F^2} \langle |\Delta|^2 \rangle n'(0)$$

avec $n'(0) = \log \frac{\xi_T}{\ell} + 0,365$ pour $\ell \gg \xi_0$

$$= -2 \frac{v_F^2 \tau_K^2}{\xi_T^2} \quad \text{pour } \ell \ll \xi_0$$

b) - A haute température, $T_c - T \ll T_c$ les énergies qui ont une densité d'états plus forte que dans l'état normal vont intervenir. Il est difficile de prédire a priori le résultat. Les deux cas limites montrent que la relaxation est plus forte que dans le métal normal. Ceci est toujours vrai et un calcul détaillé montre encore une forte dépendance avec ℓ . On peut montrer que les limites sales et propres sont valables respectivement pour $\xi_0/\ell \gg 5$ et $\xi_0/\ell \ll 0,05$ (Eppel 1966).

7°) - Comparaison avec l'expérience.

Les expériences de résonance nucléaire sur les matériaux de deuxième espèce n'en sont qu'à leur début. On peut approximativement les classer en deux catégories.

a) - Les expériences qui ont pour but de déterminer la distribution de champ.

Sur des matériaux de grand κ : V_3Ga , NbZr, etc ... l'écart Δh entre le champ maximum et le champ minimum vu par le noyau est faible et de l'ordre de la largeur de raie dans le métal normal. L'étude de la distribution du champ est impossible mais on a pu comparer la largeur de raie expérimentale au calcul du second moment de la distribution de champ. L'accord est raisonnable pour un réseau triangulaire (Pincus 1964).

Si Δh est nettement plus grand que la largeur de raie de résonance il est possible d'étudier la forme de leur raie. Les expériences ont été faites sur le Vanadium (Fite 1966, 1967) et le Niobium (Delrieu 1966) et ont permis de trancher nettement entre le réseau triangulaire et le réseau carré en faveur du premier.

b) - Une seconde catégorie d'expériences a pour but la mesure du taux de relaxation spin-réseau. Elles ont en majorité été faites au voisinage de H_{c1} et sont en général interprétables dans un modèle B.C.S. (Asayama 1965). Ceci s'explique car il y a peu de vortex donc peu de noyaux localisés au coeur des vortex où la densité d'états est sensiblement différente d'une densité d'états B.C.S. Pour des valeurs de champ plus élevées les noyaux aux coeurs des vortex peuvent contribuer et la relaxation n'est en général plus exponentielle (Schmidt 1964).

Au voisinage de H_{c2} des expériences ont été faites par Rossier (Cyrot, Froidevaux, Rossier 1967) sur le Niobium. Elles ont mis en évidence le comportement linéaire en champ juste au dessous de H_{c2} et la très forte influence du libre parcours moyen.

T_1 a été mesuré sur deux échantillons 1 et 2 de Niobium dont les champs critiques à $T = 0$ sont respectivement 8,2 Kg et 12,1 Kg. On en déduit un rapport ξ/ℓ de 0,7 pour Nb 1 et 1,5 pour Nb 2. Le premier échantillon est relativement propre, le second relativement sale bien que le rapport ξ/ℓ varie peu. Les mesures ont été faites pour $0,15 \leq \frac{T}{T_c} \leq 0,45$ et $0,4 < \frac{H}{H_{c2}} < 1$. Dans la plupart des cas la relaxation est exponentielle grâce à la saturation complète qui est faite. Quelques valeurs expérimentales dans le Nb 1 sont montrées sur la fig. 3. La variation de T_1 avec la température est intermédiaire entre la loi

de Korringa et celle de B.C.S. Près de H_{c2} , à basse température, la figure montre un accroissement rapide de T_1 juste au dessous de la température de transition. Des traits identiques se retrouvent dans la variation de T_1 du Nb 2 mais l'accroissement près de H_{c2} n'est pas aussi rapide. Comme le prédit notre théorie, la relaxation au voisinage de H_{c2} est linéaire en champ magnétique. On peut définir la pente à H_{c2} , $\frac{1}{R_N} \left. \frac{d R_S}{dH} \right|_{H=H_{c2}}$ dont on montre la variation avec la température sur la figure 4. La différence qualitative de comportement est frappante. Pour le Nb 1 la pente varie approximativement en $\log T$ comme le prévoit la théorie. Pour le Nb 2 la pente reste constante à basse température. Ainsi une petite variation de λ change complètement le comportement de T_1 .

Nous pouvons obtenir un accord semi-quantitatif avec la théorie. Dans la limite sale $\lambda \ll \xi_0$ la pente à $T = 0$ est finie et donnée par (III.20) :

$$\frac{1}{R_N} \left. \frac{d R_S}{dH} \right|_{\substack{H=H_{c2} \\ T=0}} = 0,18 \frac{ec}{\sigma} \frac{1}{k_B T_c} \frac{1}{\beta(2\kappa_2^2(T=0) - 1)} \quad (\text{III.25})$$

Pour le Nb 2 qui est plutôt sale, l'équation (III.25) donne $8.10^{-4} \text{ gauss}^{-1}$. La valeur expérimentale est $3,3.10^{-4} \text{ gauss}^{-1}$.

Aucun des échantillons n'appartient à ces cas limites. En principe il faut utiliser un calcul plus général en fonction du libre parcours moyen (Eppel 1966). En fait la précision des résultats ne le justifie pas. On peut estimer le rapport de la pente pour le Nb 1 à la pente pour le Nb 2 à basse température. On obtient un rapport de 2,5 en accord raisonnable avec l'expérience.

Pour $T = 0,6 T_c$, notre théorie prévoit un changement de signe dans la pente. Cette prédiction importante semble confirmée par une extrapolation des points expérimentaux de la figure 3.

En conclusion il semble que les premières expériences soient en accord avec notre théorie au voisinage de H_{c2} . En particulier elle montre l'influence du libre parcours moyen. De nouvelles expériences sont nécessaires pour obtenir un accord plus quantitatif.

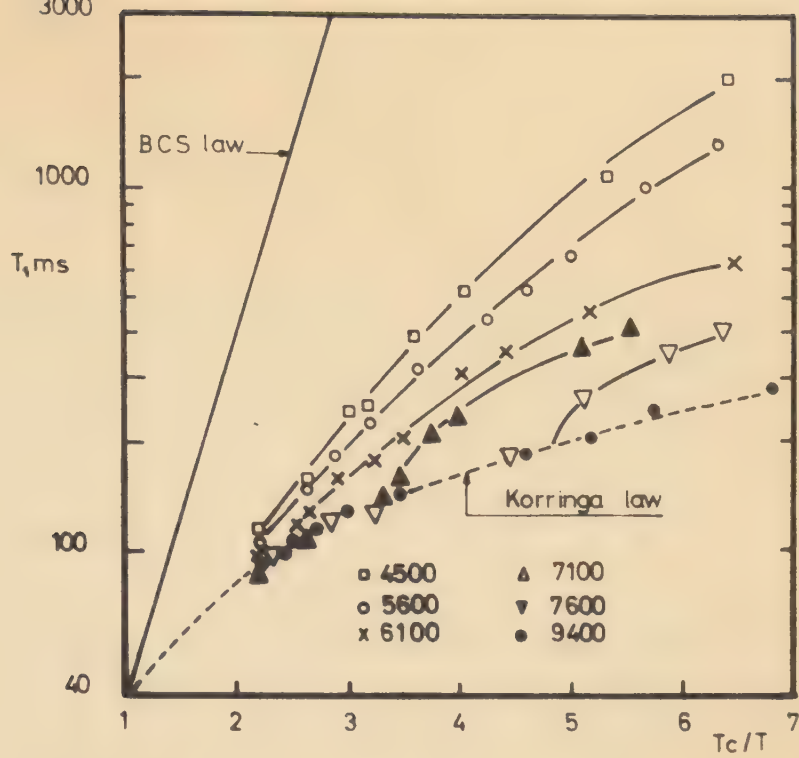


FIG III 3 : Temps de relaxation du Niobium (Nb I) en fonction de T_c/T pour différentes valeurs du champ magnétique.

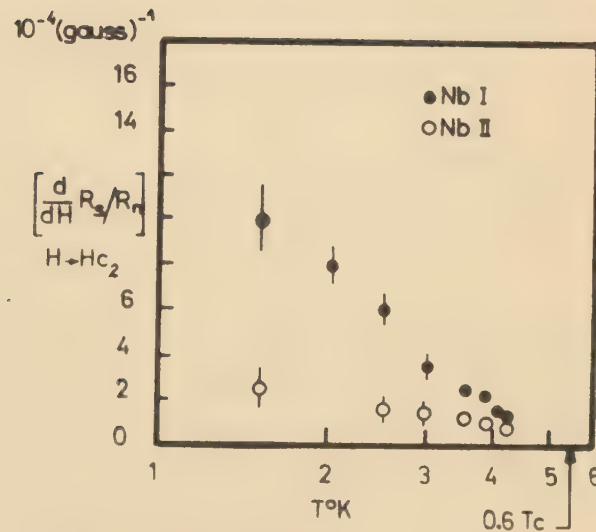


FIG III 4 : Pente ininitiale de $\frac{R_s}{R_n}$ à H_{c_2} pour les échantillons Nb_1 et Nb_2



ATTENUATION DES ULTRASONS.

Nous discuterons dans cette partie uniquement de l'atténuation due aux électrons. La différence de comportement entre la limite sale et la limite propre est plus marquée que pour la relaxation nucléaire. Nous n'étudierons en détail que l'atténuation des ondes longitudinales dans la limite $\lambda \ll \xi_0$. Nous donnerons alors les principaux résultats pour l'autre limite et nous discuterons les expériences existantes.

1°) - Atténuation ultrasonore et supraconducteur de deuxième espèce.

La théorie de B.C.S. permet d'expliquer la différence de comportement entre la relaxation nucléaire et l'atténuation ultrasonore. En champ magnétique nul, lorsque la température décroît au dessous de T_c , le taux de relaxation commence par croître et l'atténuation ultrasonore par contre décroît. Dans un simple modèle à deux fluides, le nombre des excitations diminue et ces deux mécanismes dissipatifs doivent varier dans le même sens. L'explication provient de l'existence même des paires de Cooper : les excitations ont alors deux manières de passer d'un même état initial k à un même état final k' : un électron non apparié est diffusé de k en k' ou une paire est créée en $k, -k$ par la destruction d'une autre en $k', -k'$. La somme de ces deux processus introduit un facteur de cohérence qui est différent pour la relaxation nucléaire et l'atténuation ultrasonore. Pour cette dernière nous avons en champ nul :

$$\alpha_s = -2 \alpha_n \int_{\Delta_{BCS}}^{\infty} d\omega \frac{N^2(\omega)}{N_0^2} \left[1 - \frac{\Delta_{BCS}^2}{\omega^2} \right] \frac{\partial f}{\partial \omega} \quad (III.26)$$

le facteur de cohérence $1 - \frac{\Delta_{BCS}^2}{\omega^2}$ varie de zéro à un. Son effet est particulièrement important car il annule l'effet du pic dans la densité d'états B.C.S.

On obtient alors :

$$\alpha_s = 2 \alpha_n f(\Delta_{BCS}) \quad (II.27)$$

La mesure de l'atténuation donne alors directement la bande d'énergie interdite. Dans un supraconducteur de deuxième espèce sous champ, les effets sont essentiellement différents de ceux en champ nul.

a) - Le spectre d'excitations n'a pas de bande d'énergie interdite mais nous verrons que l'atténuation est quand même modifiée au voisinage de H_{c2} .

b) - L'atténuation due aux électrons dans l'état normal α_n est proportionnelle à la conductivité. Dans les matériaux sales elle est donc très petite. De plus généralement ces matériaux ont un champ critique H_{c2} élevé. Il faut alors tenir compte de la variation avec le champ magnétique de l'atténuation normale. L'atténuation pour des champs voisins de H_{c2} peut être de plusieurs ordres de grandeur plus grande que celle en champ nul. Aussi dans ces matériaux $\alpha_n(H=0)$ et $\alpha_s - \alpha_n$ près de H_{c2} sont négligeables. Cette situation est réalisée dans des matériaux à grand κ comme NbZr, NbTi, VTi etc ... Shapira et Neuringer ont alors montré que l'atténuation est due aux mouvements des lignes de vortex et est particulièrement sensible aux faces d'ancrage de ces lignes.

c) - Dans les matériaux très purs, les lignes de vortex ont probablement des vibrations collectives (De Gennes 1964). Si leur existence se confirme il peut y avoir un fort couplage avec une vibration acoustique.

d) - La structure périodique des lignes de vortex peut aussi conduire à des résonances géométriques lorsque la longueur d'onde ultrasonore est égale à la distance entre vortex (Cooper 1965 et 1966).

Nous ne discuterons ici que l'atténuation due aux électrons. Nous ne parlerons donc pas de l'atténuation dans les supraconducteurs à grand champ critique.

Au voisinage de H_{c1} , il existe des états de basse énergie localisés aux coeurs des lignes de tourbillons. On peut montrer qu'ils ne jouent aucun rôle dans l'atténuation ultrasonore car leur facteur de cohérence est trop petit. Si l'on se limite à cette description simple et si l'on ne tient pas compte d'autres effets possibles liés à la structure en ligne, l'atténuation ultrasonore ne varie pas lorsqu'on traverse H_{c1} .

Au voisinage de H_{c2} , nous allons démontrer une formule pour l'atténuation longitudinale. Nous étudierons en détail le cas sale et nous décrirons qualitativement le cas propre qui pose des problèmes théoriques particuliers.

Nous étudions uniquement l'atténuation due aux électrons. Nous nous plaçons dans la limite $q\lambda \gg 1$ où q est le vecteur d'onde de l'onde ultrasonore. On peut alors négliger les effets dus à l'entraînement par les impuretés de la distribution électronique et une simple formule de perturbation au second ordre donne alors le coefficient d'atténuation longitudinal.

$$\alpha_L = \text{Re} \frac{q^2}{i\omega \rho_{\text{ion}} v_s} \left(\frac{P_0}{3m} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \int d_3 r \langle [n(r,t), n(r,0)] \rangle \quad (\text{III.28})$$

où ρ_{ions} est la densité des ions et v_s la vitesse de l'onde ultrasonore.

L'opérateur densité $n(r)$ est donné par :

$$n(r) = \psi_{\uparrow}^{\dagger}(r) \psi_{\uparrow}(r) + \psi_{\downarrow}^{\dagger}(r) \psi_{\downarrow}(r)$$

En introduisant les fonctions $G^> G^< F^{+>}$ et $F^<$, nous obtenons :

$$\alpha_L(\omega) = C \int d\omega_1 \left[G^>(r, r, \omega_1) G^<(r, r, \omega_1 + \omega) - F^{+>}(r, r, \omega_1) F^<(r, r, \omega_1 + \omega) \right]$$

Soit en introduisant les densités spectrales :

$$\alpha_L(\omega) = C \int d\omega_1 \left[N(r, \omega_1) N(r, \omega_1 + \omega) - M(r, \omega_1) M^{\dagger}(r, \omega_1 + \omega) \right] \times f(\omega_1) \left[1 - f(\omega_1 + \omega) \right] \quad (\text{III.29})$$

Dans le cas du métal normal $M(r, \omega)$ est identiquement nulle. L'interprétation de (III.29) est alors la même que pour la relaxation nucléaire. L'atténuation est proportionnelle à la densité initiale des électrons et à la densité finale des trous. Un calcul simple donne le résultat classique :

$$\alpha_{\text{Ln}}(\omega) = \frac{2}{9\pi} \frac{2_F^2 m^2}{\rho_{\text{ion}} v_s^2} \omega$$

Dans cette limite nous avons déjà calculé $N(r, \omega)$ et $M(r, \omega)$. En appliquant (III.29) et en ne considérant que le cas $\omega = 0$ nous obtenons :

$$\frac{\alpha_s(r) - \alpha_n}{\alpha_n} = 4 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\partial f}{\partial \omega} \frac{\tau_K^2 |\Delta(r)|^2}{(4\omega^2 \tau_K^2 + 1)^2} \quad (\text{III.30})$$

L'atténuation en un point ne dépend que de la valeur du paramètre d'ordre en ce point. Cette propriété est caractéristique de la limite sale comme nous l'avons déjà remarqué.

- a) Dépendance en fonction de la température :

- Au voisinage de T_c , $1/\tau_K$ est petit $\frac{1}{\tau_K} \approx \frac{9k_B}{T} (T_c - T)$

$$\frac{\alpha_s - \alpha_n}{\alpha_n} = - \frac{\pi \tau_K}{4k_B T} |\Delta(r)|^2 = - \frac{\pi^2}{32 k_B^2 T_c (T_c - T)} |\Delta(r)|^2$$

L'atténuation est plus petite que dans le métal normal. Ce résultat est à comparer à celui du taux de relaxation qui augmente dans les mêmes conditions. Au voisinage de He_2 on retrouve donc la même différence de comportement qu'au voisinage de T_c en champ nul.

- Pour $T \rightarrow 0$
$$\frac{\alpha_s - \alpha_n}{\alpha_n} = - 4\tau_K^2 |\Delta(r)|^2 = - 4 \left(\frac{|\Delta(r)|}{\Delta_{\text{BCS}}} \right)^2$$

L'atténuation est aussi plus petite que dans le métal normal.

- Pour T quelconque :

$$\frac{\alpha_s(r) - \alpha_n}{\alpha_n} = - \frac{|\Delta(r)|^2}{2(2\pi k_B T)^2} \left[4\pi k_B T \tau_K \psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) - \psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) \right]$$

(III.31)

La figure 5 donne la variation du coefficient de $\left(\frac{\Delta(r)}{k_B T}\right)^2$ en fonction de T/T_c . On remarque que l'atténuation est toujours plus faible que dans le métal normal.

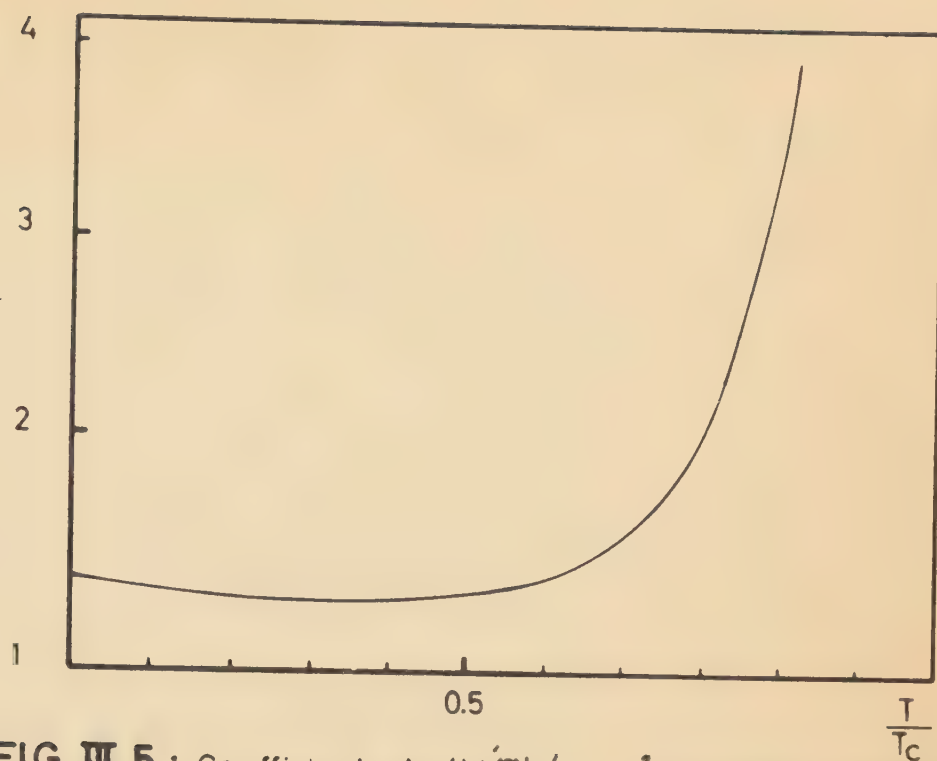


FIG III 5 : Coefficient de $(|\Delta'|/k_B T)^2$ en fonction de T/T_c

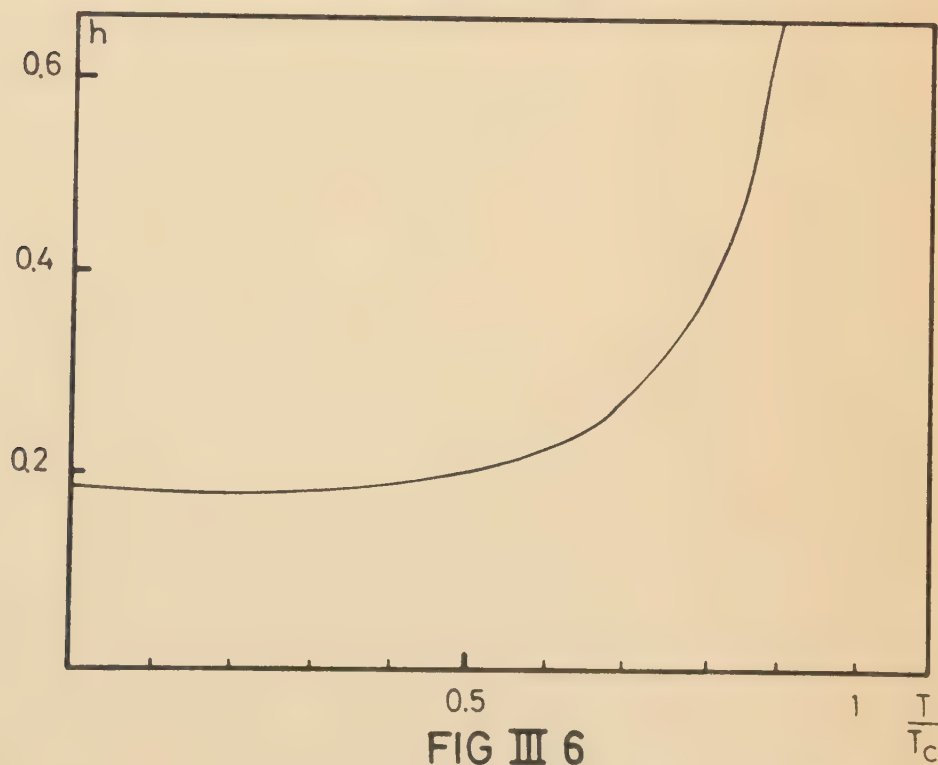


FIG III 6

- b) Dépendance en fonction du champ magnétique.

Grâce à la relation (II.28), nous avons :

$$\frac{\alpha_s - \alpha_n}{\alpha_n} = - \frac{ec}{\sigma} (H - H(r)) \frac{1}{k_B T_c} h\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (\text{III.32})$$

h est donné par

$$h\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{k_B T_c \tau_K}{2\pi} \frac{1}{\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right)} \left[\psi^1\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) - \frac{\psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right)}{4\pi k_B T \tau_K} \right]$$

la fonction h est représentée sur la figure 6.

En fait on mesure l'atténuation moyenne et il faut remplacer dans (III.32) $H - H(r)$ par sa moyenne spatiale $- 4\pi M$ donnée par l'équation (III.21).

L'atténuation ultrasonore est donc linéaire en champ magnétique pour $H \lesssim H_{c2}$. On peut donc définir une pente $\frac{1}{\alpha_n} \left. \frac{d\alpha_s}{dH} \right|_{H=H_{c2}}$ qui est une fonction universelle de la température.

4°) - Cas d'un supraconducteur propre.

Il est assez naturel d'essayer la même méthode que pour la limite sale (Cyrot, Maki 1967). Nous avons développé en puissance de Δ la fonction de corrélation densité-densité et nous avons montré qu'à l'ordre Δ^2 la partie imaginaire (c'est-à-dire celle correspondant à l'absorption) n'était pas changée. Nous avons alors été amenés à rejeter ce résultat car il implique que l'atténuation n'est pas changée jusqu'à l'ordre Δ^4 . Ce résultat semble plutôt prouver que le coefficient d'atténuation n'est pas développable en puissance de Δ^2 . En effet le spectre d'excitation du supraconducteur pur présente une singularité de type B.C.S. dans la densité d'états. Dans ce cas l'atténuation donnée par l'équation (III.27) n'est pas développable en puissance de Δ^2 .

De plus cette fonction de corrélation est affectée à l'ordre Δ^2 pour $\omega = 0$. Or l'écran d'une charge est décrit par l'équation

$$-q^2 V_q = 4\pi V_q < [n,n] > (q,0)$$

où V_q est la transformée de Fourier du potentiel. Ce résultat tend alors à prouver que le comportement de l'écran est modifié avec l'apparition de la supraconductivité ce qui est contraire à l'expérience.

Pour éviter ces résultats non physiques, Maki (1967) a proposé une méthode qui généralise celle que nous avons employée pour la densité d'états. Il calcule la fonction de corrélation dans un supraconducteur de type B.C.S. avec un courant uniforme q_s . Puis pour décrire le supraconducteur de deuxième espèce où le courant superfluide varie spatialement aussi bien en direction qu'en grandeur, il moyenne le résultat sur la distribution des valeurs de q_s . Cette distribution est donnée par la fonction $S(\theta, \omega)$ que nous avons introduite pour la densité d'états. Si le résultat est développable en puissance de $<|\Delta|^2>$ et si ce développement converge, le terme en $<|\Delta|^2>$ est celui qu'on obtient par un développement direct. Si le résultat n'est pas développable en puissance de $<|\Delta|^2>$ Maki a montré qu'il représente une sommation formelle des termes divergents. L'atténuation ultrasonore appartient à ce deuxième cas.

Nous ne donnerons pas les résultats obtenus par cette méthode. Mais en vue d'une comparaison avec l'expérience, nous remarquerons que le premier terme du développement de l'atténuation est en $\sqrt{<|\Delta|^2>}$ comme pour l'équation (III.27). Nous avons déjà dit que dans un supraconducteur propre $<|\Delta|^2>$ est proportionnel à $H_{c2} - H$. L'atténuation variera donc en $\sqrt{H_{c2} - H}$ au voisinage de H_{c2} . Ce comportement est donc qualitativement différent de celui de la limite sale où l'atténuation est en $H_{c2} - H$.

5°) -- Discussion des résultats expérimentaux.

Les expériences d'atténuation ultrasonore dans l'état mixte en sont à leur début. Il serait difficile de faire une comparaison quantitative avec les résultats théoriques. Aussi nous nous limiterons à une discussion qualitative. Nous classerons les expériences existantes en deux groupes : les expériences faites sur le Niobium et le Vanadium et celles faites sur les supraconducteurs très durs c'est-à-dire à très haut champ critique comme NbZr, NbTi etc ...

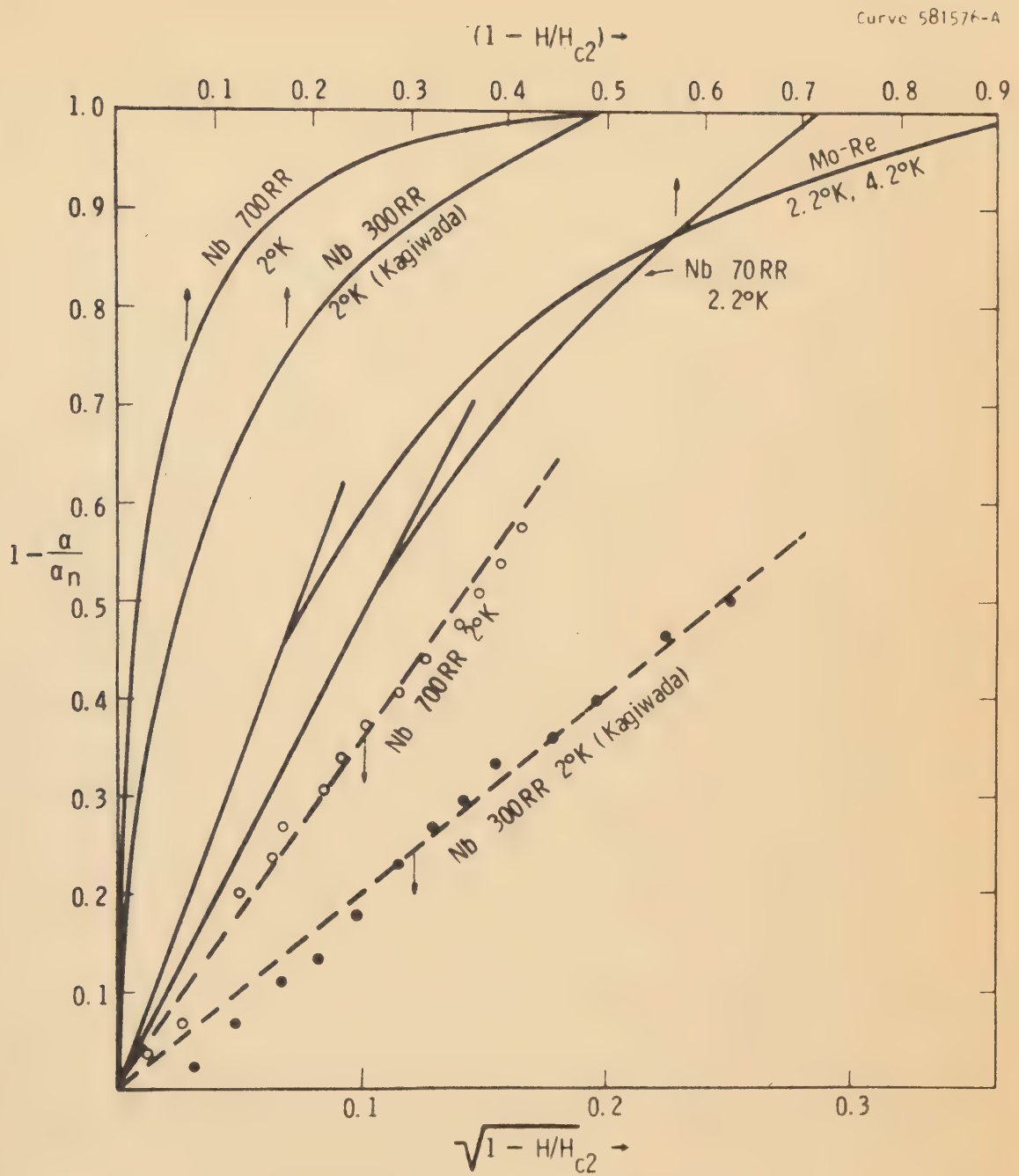


FIG III 7: Atténuation ultrasonore dans le Niobium.

Nous ne discuterons que les premières car ce sont à notre point de vue les plus intéressantes. L'atténuation γ est principalement due aux électrons et nos calculs peuvent servir à une interprétation théorique. De plus le libre parcours moyen des électrons peut varier dans de grande proportion d'un échantillon à l'autre et présenter le comportement sale ou propre.

Au voisinage de H_{c1} il n'a pas été mis en évidence de contribution proportionnelle à l'induction magnétique provenant des états de basse énergie localisés aux cours des vortex. Ceci est bien en accord avec la théorie. Par contre dans les échantillons les plus propres l'atténuation décroît quand les lignes de tourbillon pénètrent dans l'échantillon (Forgan 1966, Tsuda 1966 a et b). Il y a un minimum d'atténuation pour un champ plus grand mais voisin de H_{c1} . Forgan et Gough (1966) ont supposé que l'atténuation était proportionnelle au libre parcours moyen des excitations. La décroissance serait alors due à la diffusion de ces excitations par les lignes de tourbillon.

Pour les champs compris entre H_{c1} et H_{c2} il n'existe aucune théorie générale. Aussi les expérimentateurs (Ikushima 1965) ont généralement employé pour dépouiller leurs résultats une méthode de bande d'énergie effective. Celle-ci consiste à employer la formule de B.C.S., valable en champ nul, avec une bande d'énergie effective qui dépend du champ magnétique. Nos calculs montrent que cette méthode n'est certainement pas justifiée au voisinage de H_{c2} et qu'elle ne peut pas être employée pour l'interprétation théorique des expériences.

Au voisinage de H_{c2} , les résultats théoriques ont incité les expérimentateurs à l'étude de cette région (Kagiwada 1967). Les premiers résultats sont montrés sur la figure 7. Qualitativement il est confirmé que dans les supraconducteurs relativement sales l'atténuation est en $H_{c2} - H$ tandis qu'elle est en $\sqrt{H_{c2} - H}$ dans les plus propres. Pour l'avenir il faudra faire des études systématiques de la dépendance de l'atténuation en fonction du libre parcours moyen et de la température.

Il n'est cependant pas sûr que les calculs théoriques s'appliquent au cas de Niobium qui généralement suit mal les prévisions théoriques d'un modèle de couplage faible. En particulier Vinen (1967) a obtenu une forte dépendance en fonction du libre parcours moyen de l'atténuation ultrasonore dans la limite $\lambda \gg \xi_0$ dépendance qui n'est pas en accord avec la théorie de Maki.

CHAPITRE IV

IMPURETES MAGNETIQUES DANS UN SUPRACONDUCTEUR EN PRESENCE

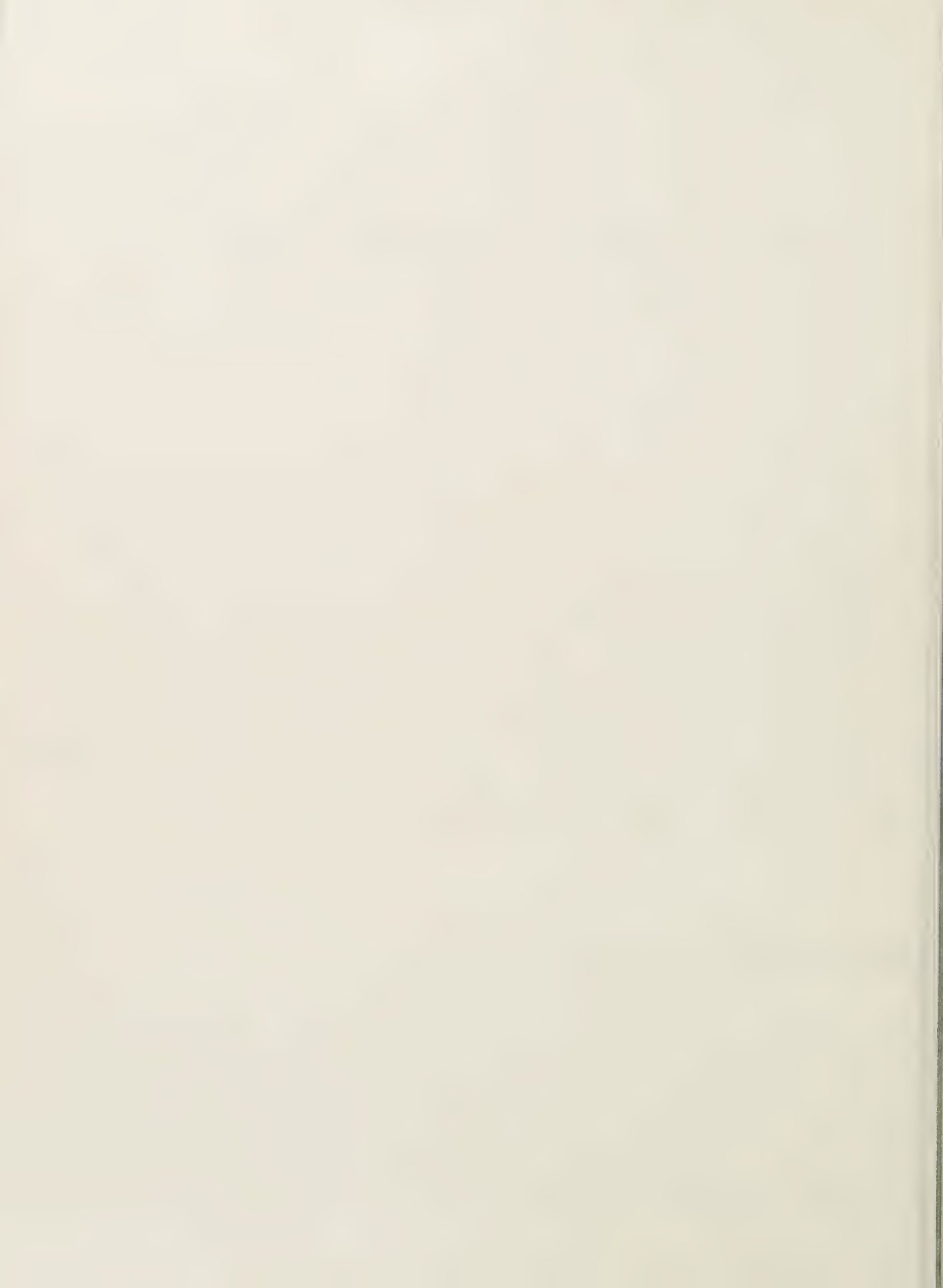
D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Nous rappelons l'effet des impuretés dans un supraconducteur. Si elles sont magnétiques un champ peut les polariser et elles créent un champ d'échange important sur les spins électroniques (§ 1). Pour étudier l'effet de ce champ d'échange sur l'ordre de la transition et la valeur du champ critique nous formulons mathématiquement le problème (§ 2). Dans une discussion générale de tous les effets en cause, nous rappelons les résultats relatifs aux supraconducteurs sans impuretés magnétiques (§ 3). Nous discutons alors l'ordre de la transition et la valeur du champ critique en ne tenant compte que du champ d'échange créé par les impuretés et en négligeant l'effet orbital du champ magnétique (§ 4). Nous incluons cet effet dans le paragraphe suivant (§ 5). Nous montrons enfin l'importance du couplage spin-orbite (§ 6).

- EFFET DES IMPURETES DANS UN SUPRACONDUCTEUR.

- a) En l'absence de champ magnétique.

Les supraconducteurs propres de deuxième espèce sont peu nombreux, aussi nous avons surtout discuté les propriétés des alliages sales c'est-à-dire avec des impuretés. Nous avons cependant toujours exclu le cas des impuretés magnétiques. Les impuretés non magnétiques n'ont en effet pas d'influence sur la formation et la stabilité des paires. La température de transition reste inchangée en première approximation (Anderson 1959). Par contre l'introduction d'impuretés



magnétiques dans un supraconducteur, propre ou sale, transforme complètement l'état de base. Il y a un couplage direct entre les spins des impuretés (que nous supposons localisés) et les spins électroniques. Nous le prenons sous la forme (Herring 1958, Rudermann-Kittel 1954) :

$$H_{\text{ex}} = u_2(r) S_e \cdot S_i \quad (\text{IV.1})$$

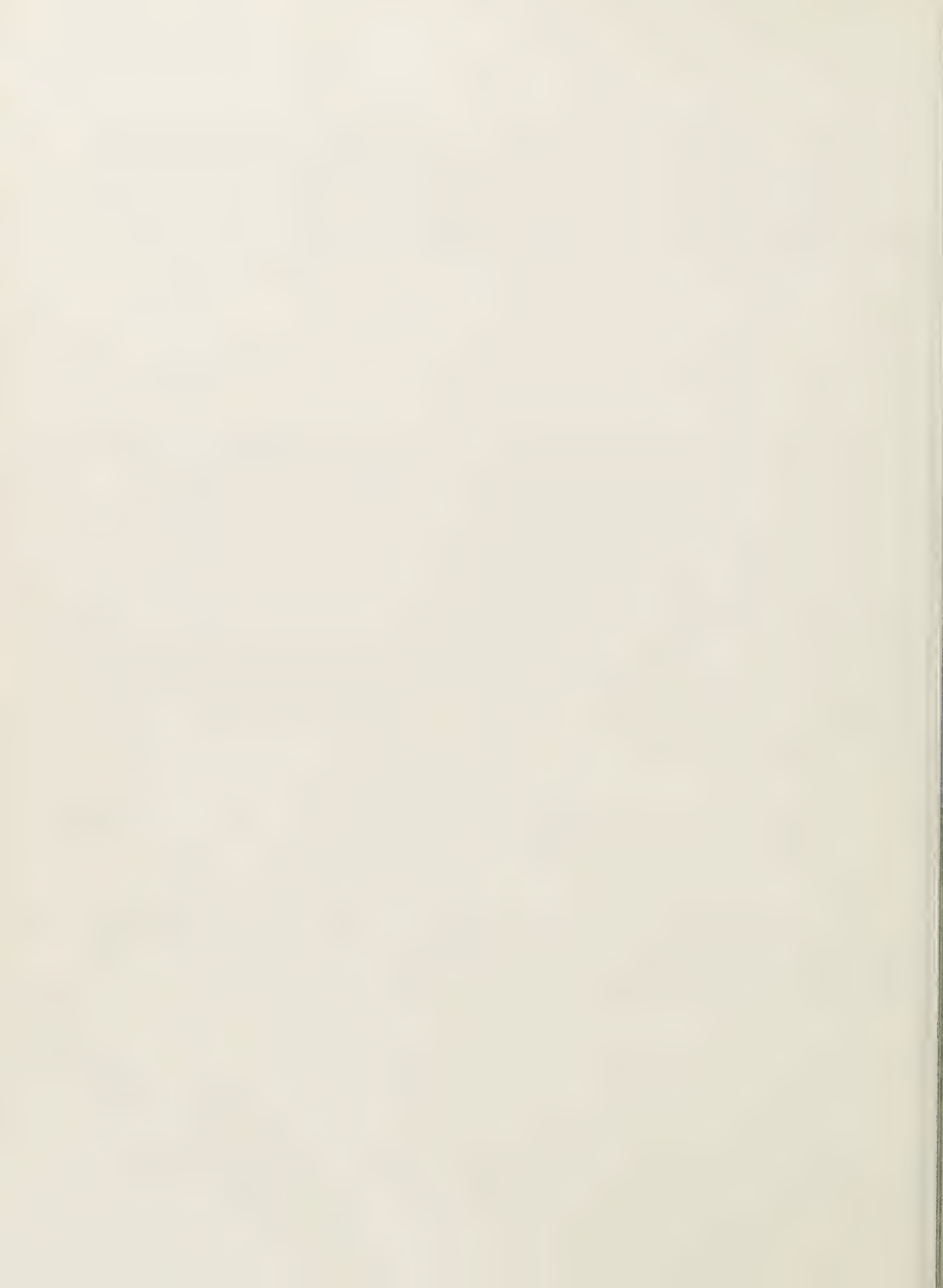
Ce couplage va réduire la stabilité des paires. En effet un électron polarise le milieu magnétique des impuretés. Cette polarisation réagit sur le spin d'un autre électron et il y aura une interaction effective entre les deux électrons. Cette interaction est répulsive pour deux électrons de spins opposés et tend donc à rompre les paires de Cooper (De Gennes 1963). En présence d'impuretés magnétiques la meilleure façon de former des paires n'est plus avec deux électrons de spins opposés. L'état de base du supraconducteur est alors totalement différent de celui en présence d'impuretés non magnétique. La transition est toujours du 2ème ordre et la température de transition est fortement réduite. Elle est donnée par (Abrikosov 1961) :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{\text{co}}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi k_B T \tau_K}\right) \quad (\text{IV.2})$$

où T_{co} est la température critique en l'absence d'impuretés magnétiques, $\frac{1}{\tau_K}$ représente approximativement la différence moyenne d'énergie entre deux états qui se déduisent par renversement du temps. Nous avons :

$$\frac{1}{\tau_K} = \frac{2}{\tau_2} \quad (\text{IV.3})$$

où τ_2 est le temps de relaxation associé à l'hamiltonien d'échange (IV.1).



- b) Application d'un champ magnétique.

Les impuretés dans un supraconducteur réduisent le libre parcours moyen des électrons donc la longueur de cohérence. Elles augmentent aussi la longueur de pénétration. Le paramètre de Ginsburg-Landau κ augmente avec l'introduction des impuretés. Lorsqu'il atteint la valeur $1/\sqrt{2}$ le supraconducteur devient de deuxième espèce. L'effet orbital du champ magnétique entraîne une transition de 1er ordre dans les supraconducteurs de première espèce et de deuxième ordre dans les supraconducteurs de deuxième espèce. Il est intéressant de noter que le champ magnétique détruit l'invariance de l'hamiltonien par renversement du temps et que la température de transition est encore donnée par (IV.2) (pour un supraconducteur de deuxième espèce sale) avec :

$$\frac{1}{\tau_K} = \frac{2e}{3c} v_F \propto H c_2 (T) \quad (IV.4)$$

Ce schéma simple n'est valable que si les champs critiques ne sont pas trop élevés. L'effet Zeeman d'un électron qui est un effet paramagnétique peut abaisser considérablement le champ critique supérieur (Chandrasekhar, Clogston). Cet effet n'est important que si l'énergie Zeeman est de l'ordre de grandeur de la largeur de bande interdite

$$\mu_B H \approx \Delta_{BCS}$$

c'est-à-dire pour des champs de l'ordre de $3 \cdot 10^4$ G. Ceci n'est possible que dans les supraconducteurs très durs où κ est très élevé. Dans ce cas la transition est de premier ordre à basse température (Maki 1964.d, Maki Tsuneto 1964, Werthamer 1966).

Considérons maintenant un alliage avec des impuretés magnétiques. Lorsque ces impuretés sont alignées ferromagnétiquement le champ d'échange qu'elles créent est très grand, de l'ordre de 10^5 gauss pour 1 % d'impuretés.



On peut obtenir un ordre partiel à l'aide d'un champ magnétique extérieur tel que $\mu H/k_B T \gg 1$ (où μ est le moment de l'impureté). La polarisation des impuretés magnétiques devient importante pour des champs (De Gennes 1966) :

$$H \approx \frac{k_B T}{\mu} \ll \frac{k_B T_c}{\mu_B}$$

c'est-à-dire des champs nettement plus faibles que ceux nécessaires pour obtenir un effet Zeeman électronique. Dans un tel alliage nous devons tenir compte de ces effets pour calculer le champ critique et l'ordre de la transition. Ce sera l'objet de ce chapitre.

Nous donnerons d'abord un formalisme général incluant tous les effets des impuretés et du champ. Nous ferons au départ un certain nombre d'approximations :

- a) Nous utilisons une méthode de perturbation. Nous supposons u_2/E_F petit, approximation qui décrit bien le cas des terres rares.
- b) Nous supposons la concentration assez faible ou la température assez élevée pour qu'il n'y ait pas d'interaction impuretés-impuretés (Brout 1963, Sulh et Anderson 1958).
- c) Nous supposerons les spins assez grands et la température assez élevée pour négliger tous les effets dynamiques du spin. Nous traiterons les spins dans un modèle vectoriel.
- d) Ainsi nous négligeons en particulier tous les effets de type Kondo.
- e) Nous nous limitons au cas du supraconducteur sale $\ell \ll \xi_0$. Nous n'aurons donc pas à tenir compte des complications qui dans le cas propre proviennent de l'effet Fulde-Ferrel (1964) (Larkin et Ovchinnikov 1964, Sarma 1964, Gruenberg 1966). Dans ce cadre nous nous intéresserons plus particulièrement au cas où les effets paramagnétiques sont importants. Nous montrerons qu'ils conduisent dans certaines conditions à une transition de premier ordre. Nous terminerons en introduisant le couplage spin-orbite qui a un rôle important. En effet l'effet paramagnétique dépend fortement de la susceptibilité de spin. Si le couplage spin-orbite devient grand, la susceptibilité prend la même valeur que dans l'état normal et ces effets disparaissent.



FORMULATION MATHÉMATIQUE.

Toutes les données dont nous nous servirons sont contenues dans les fonctions de Green du système. Nous donnerons donc les équations auxquelles obéissent ces fonctions et nous les résoudrons.

Pour décrire l'interaction entre les impuretés et les électrons de conduction nous ajoutons à l'interaction d'échange (IV.1) un potentiel diffuseur ordinaire $u_1(r)$

$$V = u_1(r) + u_2(r) S_i \cdot S_e \quad (\text{IV.5})$$

Nous supposons que l'impureté a un moment magnétique localisé S_i , ce qui est une bonne description d'une impureté de terre rare. Nous introduisons alors les fonctions de Green G et F . Ce sont des matrices 2×2 dont un élément est défini par exemple par :

$$G_{\alpha\beta}(r, r', t) = \langle T_t \psi_\alpha(r, t) \psi_\beta^\dagger(r', 0) \rangle$$

Les fonctions de Green satisfont au système d'équations :

$$\left[i \omega_n + \frac{1}{2m} \left(\nabla - \frac{eA}{c} \right)^2 \right] \hat{G}_{\omega_n}(r, r') - \hat{V} \hat{G}_{\omega_n}(r, r') + \hat{\Delta}(r) \hat{F}_{\omega_n}^\dagger(r, r') = \delta(r - r')$$

$$\left[i \omega_n - \frac{1}{2m} \left(\nabla + \frac{eA}{c} \right)^2 \right] \hat{F}_{\omega_n}^\dagger(r, r') + \hat{V}^\dagger \hat{F}_{\omega_n}^\dagger(r, r') + \hat{\Delta}^\dagger(r) \hat{G}_{\omega_n}(r, r') = 0$$

Une fois moyennée sur toutes les configurations d'impuretés, la solution de ce système est :

$$\hat{G} = \frac{-i\tilde{\omega}_n + \tilde{\gamma}_n \sigma_z - \frac{p \cdot A}{m} - \xi - \frac{e^2 A^2}{2m}}{\tilde{\Delta}_n^2 - (i\tilde{\omega}_n - \tilde{\gamma}_n \sigma_z + \frac{p \cdot A}{m} - \xi - \frac{e^2 A^2}{2m})(i\tilde{\omega}_n - \tilde{\gamma}_n \sigma_z + \frac{p \cdot A}{m} + \xi + \frac{e^2 A^2}{2m})} \quad (\text{IV.6})$$

$$\hat{F} = \frac{i\tilde{\Delta}_n \sigma_y}{\tilde{\Delta}_n^2 - (i\tilde{\omega}_n - \tilde{\gamma}_n \sigma_z + \frac{p \cdot A}{m} - \xi - \frac{e^2 A^2}{2m})(i\tilde{\omega}_n - \tilde{\gamma}_n \sigma_z + \frac{p \cdot A}{m} + \xi + \frac{e^2 A^2}{2m})}$$

les quantités avec tilda sont définies par :

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_n + i\tilde{\gamma}_n \sigma_z &= \omega + iI \sigma_z + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{\langle S_z^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \right) \frac{\eta_n}{2\sqrt{\eta_n^2 + \Delta^2}} + 3\tau_1 \propto \frac{\Delta^2 \eta_n^2}{(\Delta^2 + \eta_n^2)^{3/2}} \\ &+ \frac{\langle S_x^2 \rangle + \langle S_y^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \frac{\eta_n^*}{2\sqrt{\eta_n^{*2} + \Delta^2}} \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_n &= \Delta + \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{\langle S_z^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \right) \cdot \frac{\Delta}{2\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^2}} + \tau_1 \propto \frac{\Delta^2 - 2\eta_n^2}{(\Delta^2 + \eta_n^2)^{3/2}} \\ &- \frac{\langle S_x^2 \rangle + \langle S_y^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \frac{\Delta}{2\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^{*2}}} \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

où η_n est par définition égale à :

$$\eta_n = \frac{\tilde{\omega}_n + i\tilde{\gamma}_n \sigma_z}{\tilde{\Delta}_n} \cdot \Delta$$

et satisfait à l'équation :

$$\omega_n + i \Gamma \sigma_z = \eta_n \left[1 - \left(\frac{\langle S_z^2 \rangle}{S^2 \tau_2} + 2 \tau_1 \alpha \right) \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^2}} \right] - \frac{\langle S_x^2 \rangle + \langle S_y^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \cdot \frac{\eta_n + \eta_n^*}{2\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^{*2}}} \quad (\text{IV.9})$$

nous avons introduit les quatre quantités fondamentales suivantes :

$$\begin{aligned} \Gamma &= n u_2(0) \langle S_z \rangle \\ \frac{1}{\tau_1} &= \frac{n m p_F}{4\pi^2} \int |u_1|^2 d\Omega \\ \frac{1}{\tau_2} &= \frac{n m p_F}{4\pi^2} S^2 \int |u_2|^2 d\Omega \\ \alpha &= \frac{2}{36} (v_F e d)^2 H^2 \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

la quantité $\langle \dots \rangle$ signifie valeur moyenne thermodynamique. Nous avons supposé que le champ magnétique est dans la direction z. $u_2(0)$ est la valeur moyenne du potentiel d'échange.

Nous avons fait un certain nombre d'hypothèses pour simplifier le calcul.

a) Nous avons pris un paramètre d'ordre constant dans l'espace. En pratique ceci veut dire que nous considérons un film mince en champ magnétique parallèle. Ce n'est pas une limitation sérieuse car on peut généraliser à un paramètre d'ordre variant dans l'espace par un certain nombre de règles (Maki 1968).

b) A partir du potentiel diffuseur (IV.5) on peut définir outre les deux temps de collision τ_1 et τ_2 deux autres temps

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{n m p_F}{2\pi^2} S^2 \int u_1 u_2^* d\Omega$$

$$\frac{1}{\tau_{21}} = \frac{n m p_F}{2\pi^2} S^2 \int u_2 u_1^* d\Omega$$

Nous les négligerons. Ceci est justifié si la plupart de la diffusion indépendante du spin a lieu sur les impuretés non magnétiques, tandis que celle dépendant du spin a lieu sur les impuretés de terre rare.

DISCUSSION GENERALE.

Formellement le problème est résolu par l'équation IV.6 qui donne les fonctions de Green du système. Les quantités avec tilda sont obtenues en résolvant les équations (IV.7,8,9). Enfin Δ est donné par l'équation de self consistence.

$$\Delta = \sum_{\omega_n} \int \frac{d_3 p}{(2\pi)^3} F(\omega_n, p) \quad (\text{IV.11})$$

Nous ne savons évidemment pas résoudre ces équations dans le cas général. Elles dépendent des quatre paramètres que nous avons introduits par l'équation IV.10. Nous allons discuter leur signification physique et décrire le cas qui va nous intéresser au cours de ce chapitre. Si tous ces paramètres sont nuls, nous sommes dans le cas classique de B.C.S.

Le paramètre $1/\tau_1$ représente l'effet des impuretés non magnétiques. A lui seul il ne change pas les propriétés thermodynamiques du supraconducteur. Dans ce chapitre nous supposerons toujours $1/\tau_1$ grand, c'est-à-dire nous nous placerons toujours dans la limite d'un supraconducteur sale.

Le paramètre α représente l'effet direct du champ magnétique. Nous allons rappeler son effet dans le cas d'un supraconducteur sale $1/\tau_1 \neq 0$ mais lorsqu'il n'y a pas d'impuretés magnétiques $1/\tau_2 = I = 0$ (Maki 1964.a). L'équation IV.9 s'écrit alors :

$$\omega_n = \eta_n \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^2}} \right) \quad (\text{IV.12})$$

Maki a montré que la transition en champ est alors toujours du deuxième ordre.

Nous pouvons alors développer l'équation de self consistance IV.11 et l'équation IV.12 en puissance de Δ . Le champ à la transition ou plus exactement le paramètre α est donné, à une température T , par l'équation :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2\tau_1 \alpha}{2\pi T}\right) \quad (\text{IV.13})$$

T_{c0} est la température critique en l'absence de champ. Cette équation est formellement identique à l'équation IV.1 car le champ magnétique détruit l'invariance par renversement du temps et diminue la stabilité des paires. A température nulle nous avons :

$$2\tau_1 \alpha = \frac{\Delta_{\text{BCS}}}{2} \quad \text{soit } H_0 = \frac{\phi_0}{d \sqrt{\xi_0 \ell}}$$

où $\phi_0 = \frac{hc}{2e}$ est le quantum de flux. La figure 1 donne la courbe de champ critique, c'est une fonction toujours décroissante de la température.

Le paramètre I représente l'effet du premier ordre dans le potentiel diffuseur IV.1 des impuretés magnétiques. Il est nul si les impuretés ne sont pas polarisées. $1/\tau_2$ décrit l'effet du second ordre. Il a été calculé par Abrikosov et Gorkov (1961) et explique la brusque décroissance de la température critique donnée par l'équation (IV.2)

$$\Delta T_c = n \frac{u_2^2}{E_F} S(S+1) \quad (\text{IV.14})$$

En général seul l'effet du deuxième ordre existe. Nous nous intéresserons par la suite à la situation contraire où l'effet du premier ordre est prédominant. Pour cela il est nécessaire que les impuretés soient polarisées, c'est-à-dire $\frac{\mu H}{k_B T} \gg 1$. Nous considérerons alors en première approximation qu'elles créent dans le supraconducteur un champ d'échange uniforme I

$$I = I_0 B_s \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.15})$$

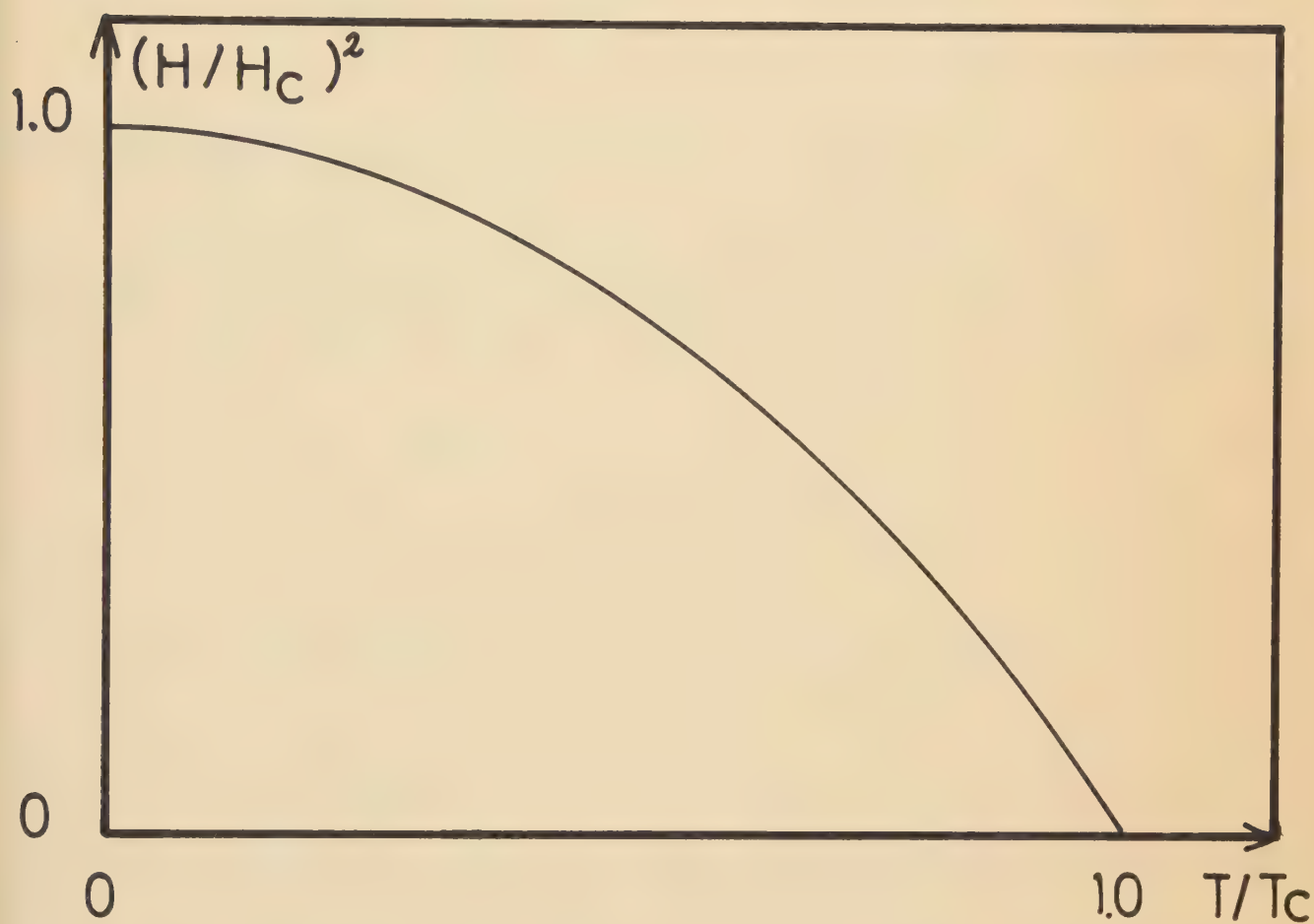


FIG IV 1 : Carré du champ magnétique critique en fonction de la température pour un film sale.

où $I_0 = n u_2(0) S$ est le champ d'échange correspondant à une polarisation totale et $B_s(X)$ est la fonction de Brillouin.

Dans ce chapitre nous allons étudier cet effet du premier ordre. Nous allons montrer que la transition peut alors être du premier ordre à basse température et que les courbes de champ critique ne sont plus des fonctions monotones de la température comme dans la figure 1.

SUPRACONDUCTEUR EN PRESENCE D'UN CHAMP D'ECHANGE UNIFORME.

Nous nous intéressons aux effets paramagnétiques des impuretés magnétiques. Nous supposons donc en première approximation qu'il est le seul existant. Nous négligerons l'effet du deuxième ordre c'est-à-dire nous voulons simultanément

$$I \approx T_c$$

$$\Delta T_c \ll T_c$$

avec les valeurs que nous avons données pour I et ΔT_c ceci implique :

$$S u_2(0) \ll E_F$$

Cette condition est réalisable avec des impuretés de terre rare.

Nous voulons aussi négliger en première approximation l'effet direct du champ magnétique. D'après (IV.9) nous devons avoir :

$$\frac{2\tau_1 \alpha}{I} \ll 1 \quad \text{ce qui implique} \quad I_0 \gg \frac{\Delta_{BCS}}{\sqrt{2}}$$

Si le champ d'échange des impuretés alignées ferromagnétiquement est grand, les champs nécessaires pour avoir un effet du premier ordre important sont faibles et ne donnent pas lieu à un effet direct.

Remarquons enfin que la condition $S u_2(0) \ll E_F$ nous assure que l'effet Kondo est négligeable. Nous allons donc étudier dans cette partie un supraconducteur sale de type B.C.S. en présence d'un champ d'échange uniforme créé par la polarisation des impuretés magnétiques. Nous allons montrer que la transition est du 2ème ordre au voisinage de T_{co} mais devient du premier ordre à basse température. La courbe de champ critique présente alors un maximum.

- a) Ordre de la transition.

Nous examinerons d'abord la nature de la transition et la valeur du champ d'échange à la transition I_t . Pour $T = T_{co}$ I_t est nul et la transition est du 2ème ordre. Pour $T = 0$ nous pouvons montrer qu'elle est du premier ordre. En effet la polarisation totale commute avec l'hamiltonien. Le système est donc dans l'état B.C.S. à température nulle. L'énergie libre est

$$F_s - F_n = - \frac{N_o \Delta_{BCS}^2}{2}$$

L'énergie libre de l'état normal en présence du champ d'échange est :

$$F_n(I) - F_n = - N_o I^2$$

Une transition de premier ordre se produira pour $I = I_t = \frac{\Delta_{BCS}}{\sqrt{2}}$

Nous voulons alors calculer le domaine de température dans lequel la transition reste du second ordre. Nous allons pour cela calculer la température T_1 où la transition passe du 2ème ordre au 1er ordre.

Avec nos approximations $\frac{1}{\tau_2} = \alpha = 0$ l'équation (IV.9) donne :

$$\eta = \omega + i I \sigma_z$$

et donc

$$\frac{\omega_n + i I \sigma_z}{\Delta} = \frac{\tilde{\omega}_n + i \tilde{I}_n \sigma_z}{\tilde{\Delta}_n}$$

L'équation de self consistance IV.11 s'écrit :

$$\Delta = - 2\pi g T N_0 \sum_n \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 - (i\omega_n - I\sigma_z)^2}} \quad (\text{IV.16})$$

Tant que la transition reste du deuxième ordre Δ est petit et nous pouvons développer cette équation, nous obtenons alors :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{co}} = \text{Re} \left[\psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{i I}{2\pi T}\right) \right] + \frac{\Delta^2}{16\pi^2 T^2} \text{Re} \left[\psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{i I}{2\pi T}\right) \right] \quad (\text{IV.17})$$

T_{co} est la température de transition en l'absence de champ d'échange. Le champ d'échange à la transition I_t est donné en fonction de la température par l'équation IV.17 avec $\Delta = 0$ (si la transition est de deuxième ordre).

$$\text{Log } \frac{T}{T_{co}} = \text{Re} \left[\psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{i I_t}{2\pi T}\right) \right] \quad (\text{IV.18})$$

Ce résultat a déjà été obtenu par Sarma dans le cas $1/\tau_1 = 0$.

Pour savoir si la transition est effectivement de deuxième ordre nous devons calculer l'énergie libre :

$$F_s - F_n = \int_0^g \delta\left(\frac{1}{g}\right) \Delta^2 \quad (\text{IV.19})$$

En remarquant que $\delta\left(\frac{1}{g}\right) = -N_0 \frac{\delta T_{co}}{T_{co}}$ et en utilisant l'équation IV.17 nous voyons que la transition est du deuxième ordre si le coefficient de Δ^2 dans l'équation IV.17 est positif. La température T_1 au dessous de laquelle la transition devient de 1er ordre s'obtient en annulant le coefficient de Δ^2 .

$$\psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{i I}{2\pi T}\right) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{I_1}{2\pi T_1} = 0,306 \quad (\text{IV.20})$$

Dans le plan I, T les coordonnées I_1 et T_1 de ce point satisfont aux équations IV.18 et IV.20. On obtient :

$$\begin{aligned} T_1 &= 0,32 \Delta_{\text{BCS}} \\ I_1 &= 0,61 \Delta_{\text{BCS}} \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

La transition devient donc de premier ordre au dessous de T_1 . La valeur du champ d'échange à la transition I_t en fonction de la température s'obtient en écrivant l'égalité des énergies libres dans l'état normal et l'état supraconducteur :

$$F_s(I_t, T) = F_N(I_t, T)$$

Des équations IV.16 et IV.19 nous obtenons à basse température :

$$I_t(T) = \left(\frac{\Delta_{\text{BCS}}^2}{2} - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.22})$$

Nous avons tracé sur la fig. 2 le champ d'échange à la transition en fonction de la température.

- b) Valeur du champ appliqué à la transition.

Nous avons négligé les effets directs du champ magnétique. Son seul effet est donc de polariser les impuretés magnétiques et de donner lieu à un champ d'échange I (De Gennes, Sarma 1966).

$$I = n u_2(o) \langle S_z \rangle \quad (\text{IV.23})$$

$$I = I_0 B_s \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)$$

La valeur du champ à la transition H_t est donc donnée simplement par :

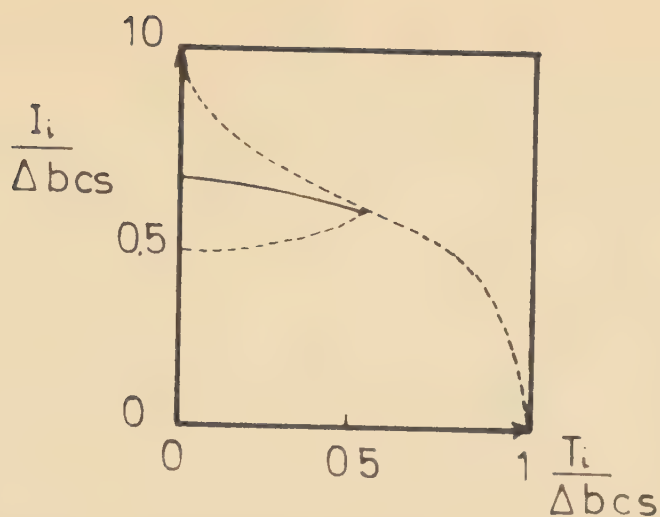


FIG IV 2 : Champ d'échange à la transition en fonction de la température.

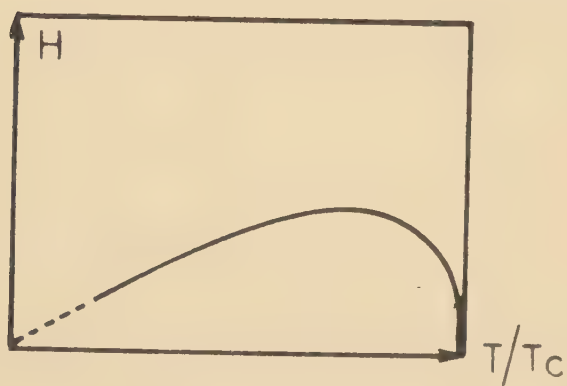


FIG IV 3 : Champ critique d'un film mince avec des impuretés magnétiques.



$$I_t = I_0 B_s \left(\frac{\mu H_t}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.24})$$

Si la transition est de deuxième ordre, c'est-à-dire $T > T_1$ le champ H_t s'obtient en remplaçant I dans l'équation IV.18 par sa valeur donnée par IV.23. Au voisinage de T_{co} nous avons :

$$H_t = \frac{2\pi T_{co}}{I_0} \cdot \frac{k_B T_{co}}{\mu} \frac{1}{\sqrt{1 - \psi^2(\frac{1}{2})}} \left(1 - \frac{T}{T_{co}} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.25})$$

à température nulle la transition est de premier ordre et le champ H_t est nul car $I_0 \gg \Delta_{BCS}/\sqrt{2}$. A très basse température nous avons :

$$H_t(T) = \frac{k_B T}{\mu} B_s^{-1} \left(\frac{\Delta_{BCS}}{\sqrt{2} I_0} \right) \quad (\text{IV.26})$$

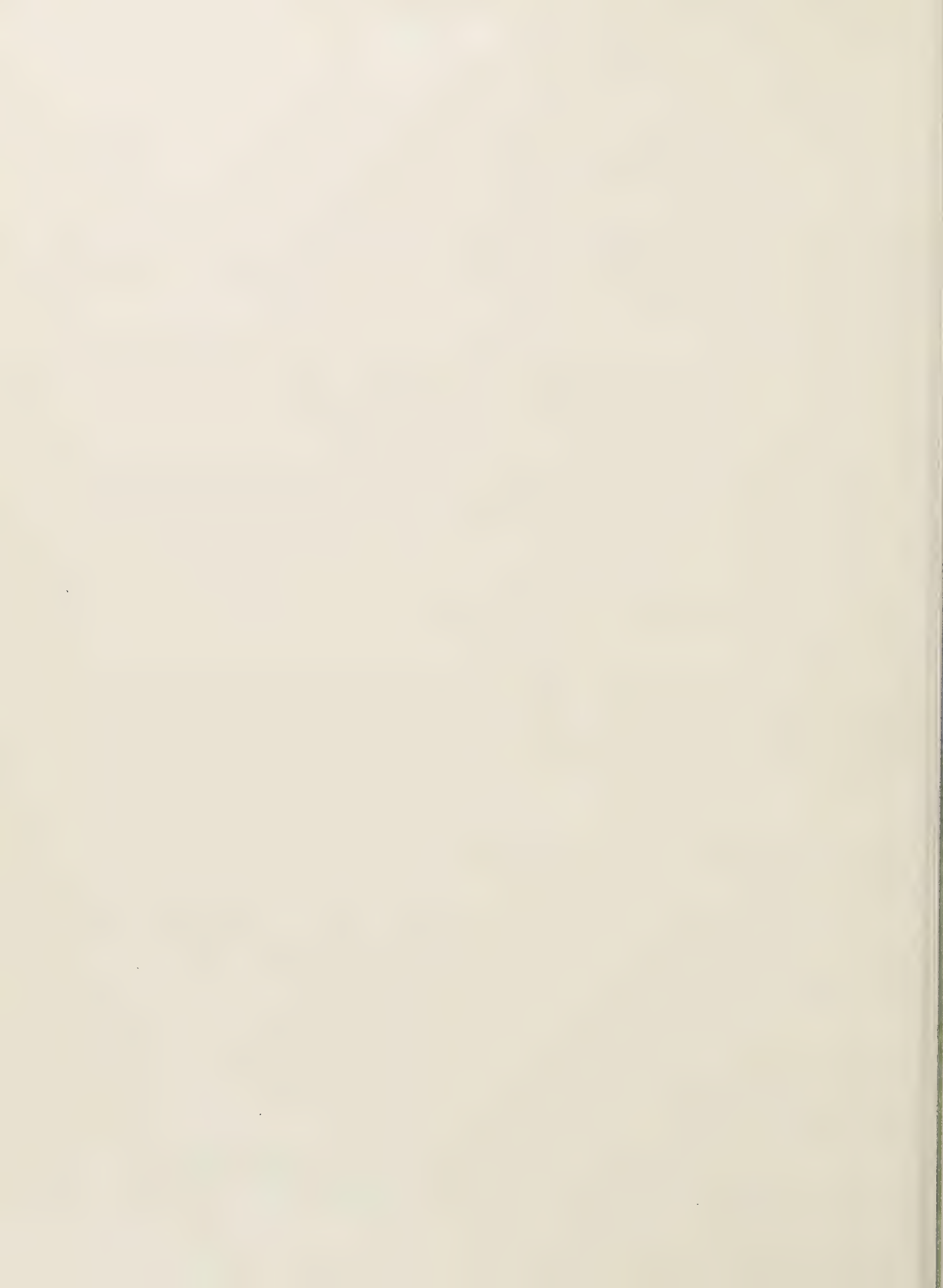
Nous obtenons donc une courbe pour le champ à la transition en fonction de la température assez inhabituelle (figure 2). La courbe présente un maximum et le champ est nul pour $T = 0$ et $T = T_{co}$.

- EFFET DIRECT DU CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE.

Dans le paragraphe 4 nous avons supposé que le champ d'échange maximum I_0 était grand pour pouvoir négliger l'effet direct du champ magnétique. Nous allons lever cette restriction et inclure cet effet dans notre étude.

D'après les résultats précédents, le champ critique, à température nulle, est nul si $I_0 \gtrsim \Delta_{BCS}/\sqrt{2}$. Par continuité à basse température il est petit et notre analyse précédente s'applique. Dans ce domaine de champ d'échange on obtiendra des résultats analogues à ceux du paragraphe 3.

Dans la région où I_0 est plus petit mais de l'ordre de $\Delta_{BCS}/\sqrt{2}$. L'analyse précédente n'est plus valable. Nous montrerons que la transition reste



du premier ordre à basse température. A température nulle le champ critique est fini. Il commence à décroître avec la température car l'énergie libre de l'état normal décroît. Mais lorsque la température croît la polarisation devient moins efficace et l'effet du champ d'échange décroît. Le champ critique peut alors augmenter. A température plus élevée la transition est de deuxième ordre. Le champ critique décroît alors et tend vers zéro à T_{c0} .

Si I_0 est nettement plus petit que $\Delta_{BCS}/\sqrt{2}$, la transition est toujours de deuxième ordre. Le champ critique est une fonction monotone décroissante de la température. Dans cette situation I est souvent de l'ordre de ΔT_c et il faut tenir compte du second ordre dans le potentiel diffuseur c'est-à-dire de $1/\tau_2$. Nous n'étudierons pas cet effet ici.

- a) Transition du deuxième ordre.

Nous allons pour un champ d'échange I_0 donné chercher la température T_1 qui limite le domaine de transition du premier ordre et du deuxième ordre. Cette température dépend de I_0 . Nous verrons que si $I_0 \leq \Delta_{BCS}/4 (1 + \sqrt{3})^{1/2} = 0,41 \Delta_{BCS}$ la transition est toujours de deuxième espèce (c'est-à-dire $T_1 = 0$) (Cyrot 1968).

Lorsque la transition est de deuxième ordre, Δ est petit et nous pouvons développer l'équation IV.9 en puissance de Δ .

$$\omega_n + i I \sigma_z = \eta_n \left(1 - \frac{2 \tau_1 \alpha}{\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^2}} \right) \quad (\text{IV.27})$$

Soit

$$\eta_n = \omega_n + i I \sigma_z + 2 \tau_1 \alpha + \frac{2 \tau_1 \alpha}{(\omega_n + 2 \tau_1 \alpha + i I \sigma_z)} \Delta^2$$

L'équation de self consistance qui s'écrit ici :

$$\Delta = V N_0 \pi T \sum_{\omega_n} \frac{1}{\sqrt{1 + \eta_n^2}} \quad (\text{IV.28})$$

se récrit :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{c0}} = \text{Re} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \rho\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta}{2\pi T}\right)^2 f_1(\rho) \right\} \quad (\text{IV.29})$$

où T_{c0} est la température de transition en champ nul et sans impuretés magnétiques. Nous avons posé :

$$\rho = \frac{2\tau_1 \alpha + i I}{2\pi T}$$

$$f_1(\rho) = \psi^2\left(\frac{1}{2} + \rho\right) + \frac{1}{3} \cdot \frac{2\tau_1 \alpha}{2\pi T} \psi^3\left(\frac{1}{2} + \rho\right)$$

La température de transition est alors donnée en faisant $\Delta = 0$.

$$\text{Log } \frac{T}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Re} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2\tau_1 \alpha + i I}{2\pi T}\right) \right\} \quad (\text{IV.30})$$

Cette relation implicite donne le champ critique en fonction de la température si la transition est effectivement du deuxième ordre, sinon elle donne un champ de sur-refroidissement.

Pour déterminer l'ordre de la transition nous devons calculer l'énergie libre par l'équation (IV.19)

$$F_{sn} = - \frac{N_0}{4} \left(\frac{\Delta}{2\pi T}\right)^2 f_1(\rho)$$

Aussi longtemps que $f_1(\rho)$ est positif la transition est de deuxième ordre. Le point critique où la transition devient de premier ordre est donné par $f_1(\rho) = 0$. Dans le plan I, T ce point est ^{la} solution simultanée I_1 et T_1 des deux équations :

$$\text{Log } \frac{T}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Re} \left\{ \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2\tau_1 \alpha + i I}{2\pi T}\right) \right\} \quad (\text{IV.31})$$

$$\text{et } \text{Re} \left\{ \psi^2\left(\frac{1}{2} + \frac{2\tau_1 \alpha + i I}{2\pi T}\right) + \frac{1}{3} \frac{2\tau_1 \alpha}{2\pi T} \psi^3\left(\frac{1}{2} + \frac{2\tau_1 \alpha + i I}{2\pi T}\right) \right\} = 0$$

A ces deux équations nous devons aussi ajouter :

$$I = I_0 B_s \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)$$

Il n'est pas possible de résoudre ces équations et de trouver I_1 et T_1 en fonction de I_0 . Nous allons simplement calculer la valeur de I_0 qui donne $T_1 = 0$ (et donc $I_1 = I_0$). Pour les petites valeurs de T nous pouvons en effet utiliser les formes asymptotiques des fonctions ψ . Nous obtenons :

$$I_0 = \frac{\Delta_{BCS}}{4} (1 + \sqrt{3})^{1/2} = 0,41 \Delta_{BCS}$$

$$\text{nous en déduisons } 2\tau_1 \alpha = \frac{\Delta_{BCS}}{4} (3 + \sqrt{3})^{1/2}$$

$$\text{soit } \frac{H^2(I_0)}{H_0^2} = \frac{1}{2} (3 - \sqrt{3})^{1/2}$$

Le résultat de ce calcul montre donc qu'il existe un domaine de température où la transition est de premier ordre si $I_0 > 0,41 \Delta_{BCS}$. Ce domaine croît, c'est-à-dire T_1 croît quand I_0 croît. Il est maximum quand $I_0 \rightarrow \infty$. Dans ce cas α et H tendent vers zéro et on retrouve les résultats du paragraphe 3. La valeur maximum de T_1 est donc $0,57 T_c$ à laquelle correspond la valeur de $0,61 \Delta_{BCS}$ pour I_1 . Sur la figure 4 nous avons tracé I_1 en fonction de T_1 pour les valeurs de I_0 plus grande que $0,41 \Delta_{BCS}$.

- b) Transition de premier ordre.

Nous avons vu que pour $I_0 > 0,41 \Delta_{BCS}$ la transition est à basse température du 1er ordre. Nous étudierons maintenant le domaine des valeurs de I_0 comprises entre $0,41 \Delta_{BCS}$ et $0,707 \Delta_{BCS}$. Pour des valeurs supérieures les résultats sont qualitativement analogues à ceux du paragraphe 3. Nous calculerons le champ magnétique à la transition. Pour cela nous devons connaître l'énergie libre. Δ est donné par l'équation IV.28. Nous remplaçons la somme par une intégrale, IV.28 s'écrit alors :

$$\Delta = V N_0 \left(-\frac{i}{2}\right) \int_c f(\omega) \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 - \eta^2}} d\omega$$

$f(\omega)$ est la fonction de Fermi. C'est le contour dans le plan complexe ω donné par la fig. 5.a. En transformant le contour comme l'indique la fig. 5.b et en posant :

$$\omega_0 = \Delta \left[1 - \left(\frac{2\tau_1 \alpha}{\Delta} \right)^{2/3} \right]^{3/2} \quad (\text{IV.32})$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta = V N_0 & \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \eta^2}} + \int_{-I+\omega_0}^{\infty} d\omega f(\omega) \operatorname{Im} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 - \eta^2}} + \right. \\ & \left. + \int_{I+\omega_0}^{\infty} d\omega f(\omega) \operatorname{Im} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 - \eta^2}} \right] \quad (\text{IV.33}) \end{aligned}$$

Nous avons supposé et nous vérifierons a posteriori que :

$$\frac{2\tau_1 \alpha}{\Delta} < 1 \quad \text{et} \quad I \leq \omega_0 \quad \text{dans le domaine} \quad I_0 \lesssim \frac{\Delta_{\text{BCS}}}{\sqrt{2}}$$

l'équation (IV.33) montre qu'à température nulle, l'état de base du supraconducteur n'est pas changé par l'introduction d'un champ d'échange I . La transition s'effectue alors quand l'énergie libre dans cet état est égale à l'énergie libre dans l'état normal :

$$- N_0 \frac{\Delta^2}{2} \left[1 - \frac{\pi}{2} \frac{2\tau_1 \alpha}{\Delta} + \frac{2}{3} \left(\frac{2\tau_1 \alpha}{\Delta} \right)^2 \right] = - N_0 I_0^2 \quad (\text{IV.34})$$

Δ est alors donné par :

$$\operatorname{Log} \frac{\Delta}{\Delta_{\text{BCS}}} = - \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\tau_1 \alpha}{\Delta} \quad (\text{IV.35})$$



La transition est du premier ordre. Nous pouvons résoudre explicitement (IV.34) et (IV.35) dans la limite :

$$\frac{2\tau_1 \propto}{\Delta_{\text{BCS}}} \ll 1$$

Nous obtenons

$$2\tau_1 \propto = \frac{\Delta_{\text{BCS}}}{\pi} \left(1 - \frac{2 I_0^2}{\Delta_{\text{BCS}}^2} \right)$$

Soit en introduisant le champ critique H_0 en l'absence de champ d'échange :

$$\frac{H^2(I_0)}{H_0^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - \frac{2 I_0^2}{\Delta_{\text{BCS}}^2} \right] \quad (\text{IV.36})$$

Nous vérifions bien a posteriori que les conditions de validité du calcul sont

$$I_0 \ll \frac{\Delta_{\text{BCS}}}{\sqrt{2}}.$$

A température très basse, le champ magnétique à la transition est plus faible car l'énergie libre du métal normal (qui est en $N_0 \propto k_B T^2/3$) décroît. Le champ critique devient :

$$\frac{H^2(I_0)}{H_0^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - \frac{2 I_0^2}{\Delta_{\text{BCS}}^2} - \frac{2\pi^2 k_B^2 T^2}{3\Delta_{\text{BCS}}^2} \right]$$

Lorsque H devient trop petit l'analyse du paragraphe 3 redevient applicable. Le champ à la transition passe par un minimum et croît. A température plus élevée la transition devient du 2ème ordre et le champ décroît. On obtient donc une courbe de champ critique qui a deux maximums.

- c) Champ critique à température nulle.

Nous pouvons tracer la courbe de champ critique à température nulle en fonction de I_0 . Cette courbe n'est évidemment qu'indicative puisque notre analyse ne s'applique pas à très basse température.

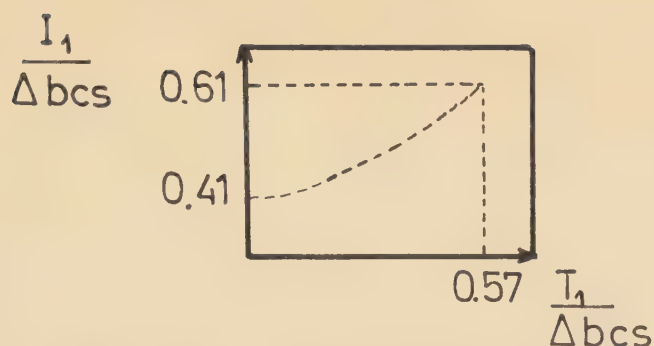


FIG IV 4 : Valeur du champ d'échange correspondant à la température où la transition passe du deuxième ordre au premier ordre.

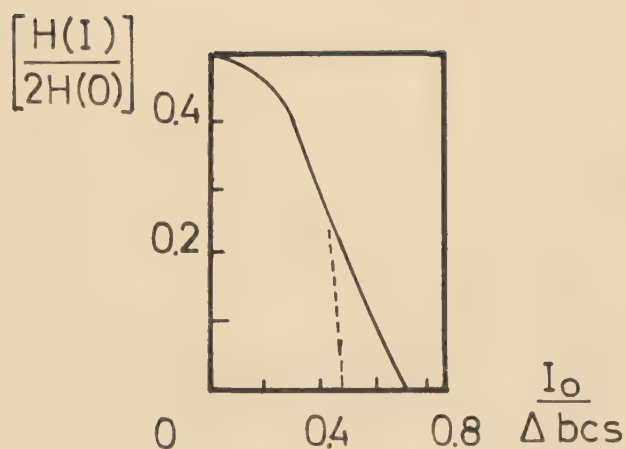
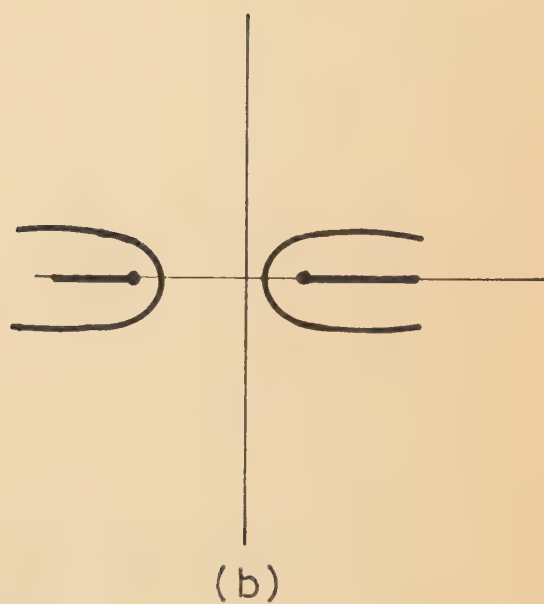
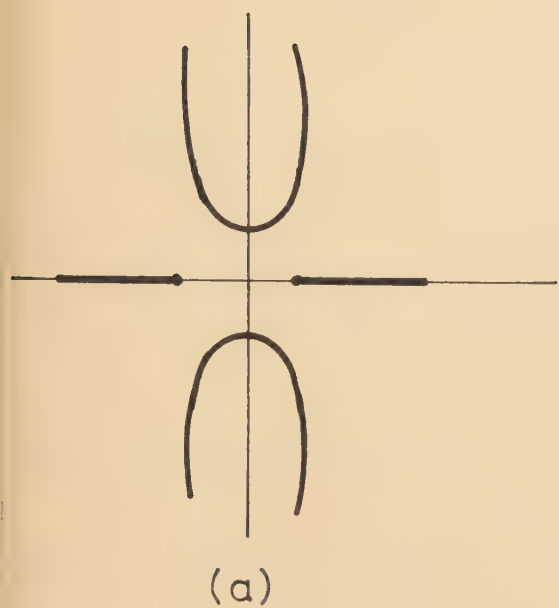


FIG IV 6 : Champ magnétique à la transition en fonction du champ d'échange à la température



IV5 : Contour d'intégration dans le plan complexe des ω .

Si $I_0 < 0,41 \Delta_{BCS}$ l'équation (IV.30) nous donne

$$(2\tau_1 \alpha)^2 + I_0^2 = \frac{\Delta_{BCS}^2}{2}$$

soit

$$\frac{H^4(I_0)}{H_0^4} + \frac{4 I_0^2}{\Delta_{BCS}^2} = 1$$

Si $I_0 \lesssim \frac{\Delta_{BCS}}{\sqrt{2}}$ nous avons (IV.36)

Sur la figure 6 nous avons tracé $H(I_0)$ en fonction de I_0 . La transition est du deuxième ordre pour $I_0 < 0,41 \Delta_{BCS}$.

EFFET DU COUPLAGE SPIN-ORBITE.

L'importance des effets que nous avons calculés provient de la susceptibilité de spin des électrons. Une modification de la susceptibilité peut changer nos résultats aussi bien quantitativement que qualitativement (Gorkov 1964). Dans l'état de B.C.S. les électrons sont condensés en paires dans l'état de base et le spin total du système est nul. Une excitation du système demande une énergie $2\Delta_{BCS}$ et ceci implique une susceptibilité nulle à température nulle. S'il existe une interaction spin-orbite, l'électron peut changer la direction de son spin. L'état du système n'est plus caractérisé par les valeurs propres du spin et les paires ne sont plus formées d'électrons de spins opposés. Une susceptibilité finie existe dans l'état de base même à température nulle (Ferrel 1959, Anderson 1959). Nous allons étudier l'influence du couplage spin-orbite en ajoutant dans l'hamiltonien de départ un potentiel (Abrikosov 1963).

$$V(p,p') = i V_{so}(p,p') \frac{(p \wedge p') \cdot S}{r_F^2} \quad (IV.37)$$

Nous pouvons associer à ce potentiel le temps τ_{so} défini par :

$$\frac{1}{\tau_{so}} = n_{so} \frac{m p_F}{2\pi^2} \int |V_{so}(p, p')|^2 \sin^2 \theta d\omega \quad (IV.38)$$

L'équation (IV.9) devient alors :

$$\begin{aligned} \omega_n + i I \sigma_z = & \frac{\eta_n}{\Delta^2 + \eta_n^2} \left(\frac{S_z^2}{\tau_2 S^2} + 2\tau_1 \alpha \right) - \frac{\langle S_x^2 \rangle + \langle S_y^2 \rangle}{S^2 \tau_2} \frac{\eta_n + \eta_n^*}{2\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^{*2}}} + \\ & + \frac{1}{3\tau_{so}} \frac{\eta_n - \eta_n^*}{\sqrt{\Delta^2 + \eta_n^{*2}}} \end{aligned} \quad (IV.39)$$

Si la transition est du deuxième ordre nous pouvons développer (IV.39) en fonction de Δ . Nous obtenons alors en négligeant l'effet du second ordre des impuretés :

$$\log \frac{T}{T_c} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \tau_{so}^2 I^2}}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \rho_-\right) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \tau_{so}^2 I^2}}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \rho_+\right) \right]$$

$$\text{avec } \rho_{\pm} = \frac{1}{2\pi I} \left[2\tau_1 \alpha + \frac{1}{\tau_{so}} \pm \frac{1}{\tau_{so}} \sqrt{1 - \tau_{so}^2 I^2} \right] \quad (IV.40)$$

L'expérience montre que τ_{so} peut varier dans de grandes limites (Cyrot 1968). Si $\tau_{so} I \ll 1$ l'effet d'échange des impuretés se moyenne à zéro. L'équation (IV.40) se réduit à (IV.2) avec un paramètre $1/\tau_K$ modifié (Fulde 1966) :

$$\frac{1}{\tau_K} = 2\tau_1 \alpha + I^2 \tau_{so}$$

La transition est toujours du deuxième ordre. Pour conserver les effets que nous avons décrits il faudra se placer expérimentalement dans l'autre limite

$\frac{1}{\tau_{so} I} \ll 1$. Dans ce cas nous pouvons calculer la variation du point limite T_1 , I_1 qui sépare la transition du deuxième ordre de celle du 1er ordre. Nous obtenons alors :

$$\frac{\delta T_1}{T_1} = - 4,47 \frac{1}{\pi T_1 \tau_{so}}$$

$$\frac{\delta I_1}{I_1} = + 1,65 \frac{1}{\pi T_1 \tau_{so}}$$

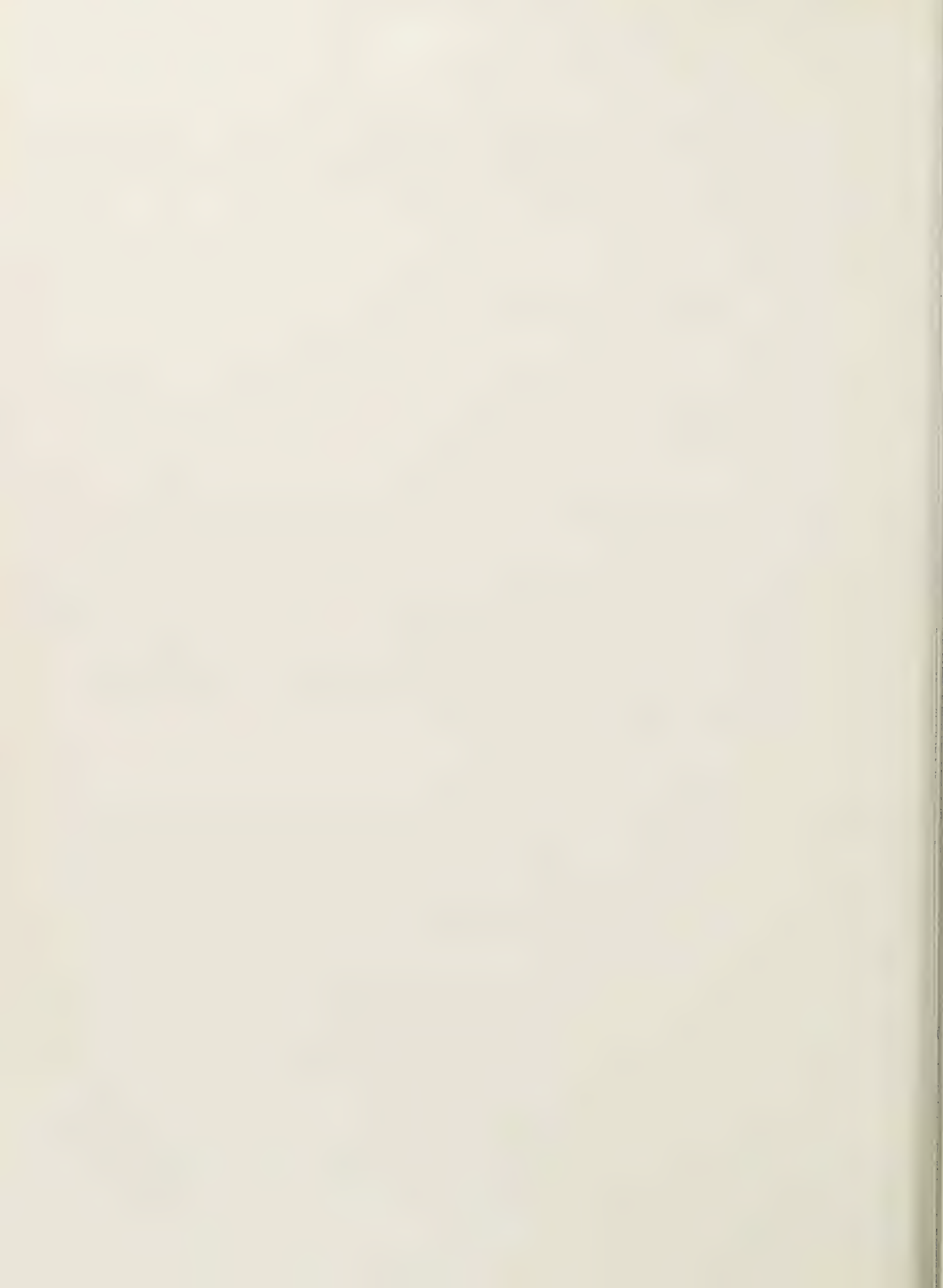
Nous voyons donc que le couplage spin-orbite réduit le domaine de température où il se produit une transition de premier ordre et accroît le champ d'échange nécessaire. Le couplage spin-orbite est donc défavorable pour observer les effets que nous avons décrits. Fulde et Engler ont obtenu le même résultat en considérant l'effet du paramagnétisme de spin des électrons et le couplage spin-orbite. Comme dans notre cas la transition peut être du premier ordre. Ils ont calculé une valeur critique de 2,32 pour $\frac{1}{\tau_{so} \Delta_{BCS}}$ au dessus de laquelle la transition est toujours du deuxième ordre.

COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE.

Les expériences de champs critiques des supraconducteurs avec des impuretés magnétiques n'en sont qu'à leur début. A part une série d'expériences sur le $Ce Ru_2$ avec $Gd Ru_2$ (Bozorth 1960), elles ont été faites sur du Lanthane avec des impuretés de terres rares (Finnemore 1965, Sugawara 1967).

A faible concentration, les mesures de champs critiques ont pu être expliquées en négligeant totalement le champ d'échange et en ne tenant compte que des paramètres α et $1/\tau_2$. Ceci est en accord avec nos conclusions et la transition semble bien de deuxième ordre (Finnemore 1965).

Avec des concentrations plus élevées 0,8 à 1,2 % de Gadolinium dans un échantillon de $La_{3-x} Gd_x I_n$, Crow et al. (1967) ont mis en évidence un maximum dans la courbe de champ critique. Celui-ci semble bien lié à l'existence d'un champ d'échange.



A plus fortes concentrations ce maximum disparaît et le champ devient pratiquement constant à basse température. Cet effet est peut-être dû à l'interaction impuretés-impuretés que nous avons totalement négligée ici (Benneman 1966). Aucune tentative n'a été faite pour observer des transitions de premier ordre.

C O N C L U S I O N

Les supraconducteurs de deuxième espèce sous champ sont connus pour être un bon exemple de supraconducteur sans bande d'énergie interdite. (Ce cas a l'avantage de se prêter plus facilement aux vérifications expérimentales que celui des impuretés magnétiques).

Dans une première partie nous avons étudié certains aspects du spectre d'excitations des supraconducteurs propres de 2ème espèce. Le spectre d'excitations n'est pas du type B.C.S. et les expériences d'effet tunnel en sont une preuve directe. La densité d'états est perturbée par rapport à celle de l'état normal et sa variation relative est proportionnelle à la valeur moyenne du carré du paramètre d'ordre. Il existe aussi des effets d'anisotropie très prononcés mais ils n'ont pas encore été mis en évidence expérimentalement.

Par l'étude de la conductivité thermique, de la relaxation nucléaire et de l'atténuation ultrasonore, nous nous sommes attachés à montrer l'originalité des propriétés dans la phase sans bande d'énergie interdite. Les résultats sur la conductivité thermique due aux électrons sont bien vérifiés quand la conductivité due aux phonons est éliminée. Pour la relaxation nucléaire et l'atténuation ultrasonore les expériences sont encore fragmentaires mais qualitativement toutes les conclusions sont vérifiées. Actuellement les supraconducteurs de deuxième espèce sont donc assez bien connus pour qu'il y ait un accord quantitatif entre la théorie et l'expérience. Il faut remarquer que dans ce domaine la théorie a précédé l'expérience.

Dans la dernière partie nous avons étudié certaines propriétés des supraconducteurs avec des impuretés magnétiques et en présence d'un champ extérieur. C'est un sujet qui n'est encore qu'à ses débuts aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. Nous avons étudié l'effet de la polarisation des impuretés par le champ magnétique sur l'ordre de la transition. Dans le cas où le champ d'échange est important, les courbes de champ critique en fonction de la température montrent un maximum (cet effet avait été prédit par De Gennes et Sarma dans un cas limite simple). Des expériences récentes le confirment mais il n'existe encore aucune tentative pour déterminer l'ordre de la transition.

REFERENCES INTRODUCTION

Abrikosov A.A. et Gorkov L.P., Soviet Phys. J.E.T.P. 12, 1243 (1961).

Bardeen J., Cooper N., Schrieffer J.R., Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

De Gennes P.G., Phys. Mat. Condensé 3, 79 (1964).

De Gennes P.G., Sarma G., Solid State Communications 4, 449 (1966).

Gorkov L.P., Soviet Phys. J.E.T.P. 34, 505 (1958).

Gorkov L.P., Soviet Phys. J.E.T.P. 37, 998 (1960).

Guyon E., Advances in Physics

Pour une revue voir Burger J.P., Deutscher G., Guyon E., Monographie
Masson (à paraître).

Reif M.A. Woolf. F., Phys. Rev. 137, 557 (1965).

K. Maki, Superconductivity edited by R. Parks (à paraître).

On trouvera dans cet article une revue de tous les articles théoriques
qui ont été publiés sur la supraconductivité sans bande d'énergie
interdite.

REFERENCES DU CHAPITRE I

Abrikosov A.A. a) Sov. Phys. J.E.T.P. 1174 (1957).

b) J. Phys. Chem. Solids 2, 199 (1957).

Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.P., Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

Bogolubov N.N., Nuov. Cim. 7, 794 (1958).

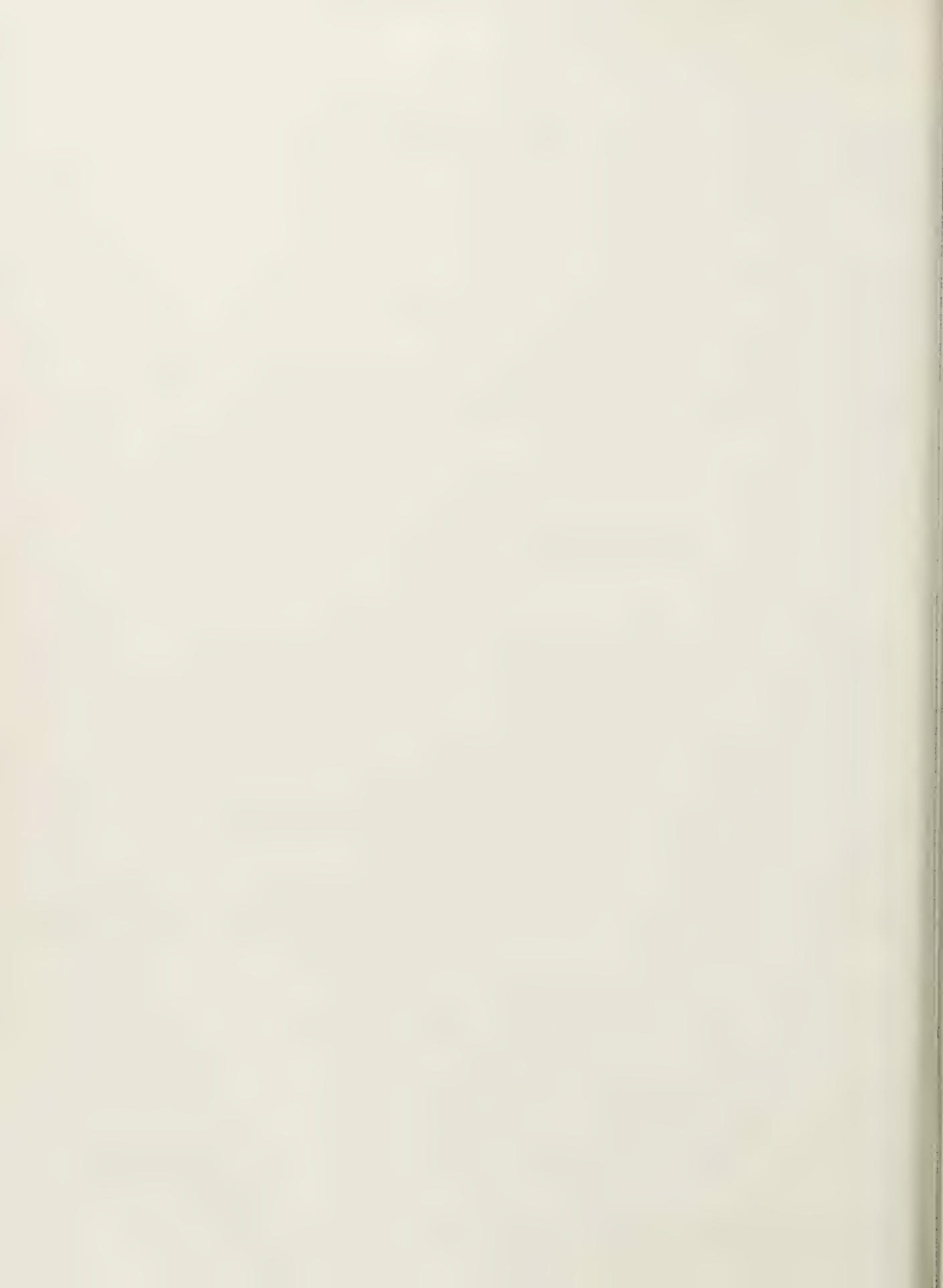
Bogolubov N.N., Tolmachev V.V., Shirkov D.V., A new method in the theory of
Superconductivity, Consultants Bureau Inc., New-York (1959).

- Brandt U., Pesch W., Tewordt L., Z. Physik., à paraître.
- Burger J.P., Deutscher G., Guyon E., Monographie, Masson (à paraître).
- Canel E., Phys. Lett. 16, 101 (1965).
- Caroli C., De Gennes, Matricon J., Phys. Lett. 9, 307 (1964).
- Caroli C., Matricon J., Phys. Mat. Cond. 3, 380 (1965).
- Cribier D., Farnoux B., Jacrot B., Madhav Rao L., Vivet B., Antonini
- Cyrot M., Phys. Mat. Cond. 3, 374 (1965).
- Cyrot M., Caroli C., Matricon J., Proceeding Conference on the physics of type II superconductors, Western Reserve University (1964).
- Cyrot M., Maki K., Phys. Rev. 156, 433 (1967).
- Friedel J., Communication privée.
- De Gennes P.G., Phys. Mat. Condensé 3, 79 (1964).
- Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin 1966.
- De Gennes P.G., Matricon J., Rev. Mod. Physics 36, 45 (1964).
- Goldstein Y., Phys. Lett. 12, 169 (1964).
- Goodmann B.B., Physics Letters 1, 215 (1962).
- Groupe de Supraconductivité d'Orsay, Phys. Mat. Cond. 5, 141 (1966).
- Guyon E., Thèse 1965 Orsay, Advances in Physics (1966).
- Guyon E., Martinet A., Matricon J., Pincus P., Phys. Rev. 138 A, 746 (1965).
- Juranek H.J., Neumann L., Tewordt L., Z. Physik 193, 459 (1966).
- Kleiner W.H., Roth L.M., Autler S.H., Phys. Rev. 133 A, 1236 (1964).
- Labbé J., Barisic S., Friedel J., Phys. Rev. Lett. (1968).
- London F., Superfluids Macroscopic Theory of Superconductivity, Dover New-York
- Maki K.
- a) Physics 1, 21 (1964) -
 - b) " 1, 127 (1964) -
 - c) Phys. Rev. Lett. 18, 835
 - d) Phys. Rev. 148, 362 (1966).

- Maki K., Tsuzuki T., Phys. Rev. 139, A. 868 (1965).
- Matricon J., Thèse Orsay 1966
Phys. Lett. 9, 289 (1964).
- Neumann L., Phys. Lett. 22, 396 (1966).
- Saint-James D., De Gennes P.G., Phys. Lett. 4, 151 (1963).
- Sarma N.V., Phys. Lett. 25, 315 (1967).
- Shubnikov, Khotkevich, Shepelev, Riabinin, J.E.T.P. (URSS) 7, 221 (1937).

REFERENCES DU CHAPITRE II

- Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Soviet Phys. J.E.T.P. 8, 1090 (1959).
" " " 9, 220 (1959).
- Ambegaokar V., Branders Lectures, Vol. 2 (1962).
- Ambegaokar V., Griffin A., Phys. Rev. 137, A. 1151 (1965).
- Bardeen J., Rickaysen G., Tewordt L., Phys. Rev. 113, 982 (1959).
- Caroli C., Cyrot M., Phys. Mat. Cond. 4, 285 (1965).
- Dubeck L., Lindenfeld P., Lynton E.A., Rohrer H., Phys. Rev. Lett. 10, 98 (1963).
Rev. Mod. Phys. 36, 110 (1964).
- Edwards S.F., Phil. Mag. 3, 1020 (1958).
- Kadanoff L.P., Martin P.C., Phys. Rev. 124, 670 (1961).
- Langer J.S., Phys. Rev. 128, 110 (1962).
- Lerner E., Dount J.G., Phys. Rev. 142, 251 (1966).
- Lindenfeld P., Lynton E.A., Soulen R., Proc. Xth Conf. on Low Temperature Physics
(Moscou).
- Lowell J., Mendelsohn K., Proc. Xth Conf. on Low Temp. Physics (Moscou).



- Lowell J. Souse T.B., Phys. Lett. 25, 460 (1967).
- Luttinger J.M., Phys. Rev. 135, A. 1505 (1964).
136, A. 1481 (1964).
- Maki K., Prog. Theoret. Phys., Kyoto 31, 378 (1964.a)
" " " " 31, 731 (1964.b)
Physics 1, 21 (1964.c).
- Mochel J.M., Parks R.D., Phys. Rev. Lett. 16, 1136 (1966).
- Morris D.E., Thinkham, Phys. Rev. 134 A, 1154 (1964).
- Parks R.D., Zumsteg F.G., Mochel J.M., Phys. Rev. Lett. 18, 47 (1967).
- Seidel T., Meissner H., Phys. Rev. 147, 272 (1966).
- Sladek R.J., Phys. Rev. 97, 902 (1955).
- Smith J.E., Thesis University of Illinois (1967).
- Smith J.E., Ginsberg D.M., Phys. Rev. (à paraître).

REFERENCES DU CHAPITRE III

a) - Relaxation nucléaire

- Abragam A., Principles of Nuclear Magnetism, London Oxford Press (1961).
- Anderson P.W., Phys. Rev. Lett. 3, 325 (1959).
- Abrikosov A., Gorkov L.P., Dzialoshinskii : Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics, Engluwood cliffs, N.J. (1963).
- Asayama K. et Masuda Y., J. Phys. Soc. Japan 20, 1290 (1965).
- Caroli C., Matricon J., Phys. Mat. Cond. 3, 380 (1965).
- Cyrot M., Journal de Physique 27, 283 (1966).
- Cyrot M., Froidevaux C., Rossier D., Phys. Rev. Lett. 19, 647 (1967).

- Delrieu J.M., Winter J.M., Solid State Communications 4, 545 (1966).
- Edwards S.F., Phil. Mag. 2, 1020 (1958).
- Eppel D., Pesch W., Tewordt L., Z. fur Physik 197, 46 (1966).
- Fite W., Redfield A.G., Phys. Rev. Lett. 17, 381 (1966).
- Phys. Rev. Lett. 162, 358 (1967).
- De Gennes P.G., Finkham M., Physics 1, 107 (1964).
- Hebel L.C., Slichter C.P., Phys. Rev. 113, 1504 (1959).
- 107, 401 (1957).
- Kadanoff L.P. (non publié).
- Maki K., Physics 1, 21 (1964).
- Maki K., Tzuzuki T., Phys. Rev. 139, 868 (1965).
- Orsay Group of Superconductivity, Phys. Met. Cond. 5, 141 (1966).
- Orsay Group of Superconductivity, XIV Colloque Ampère Ljubljana (1966).
- Pincus P., Gossard A.G., Jaccarino V., Wernick J.H., Phys. Lett. 13, 21 (1964).
- Redfield A.G., Phys. Rev. Lett. 3, 85 (1959).
- Phys. Rev. 162, 367 (1967).
- Schmidt V.V., Sov. Phys. J.E.T.P. 46, 649 (1964).
- Silbernagel B.G., Weger M., Wernick J.H., Phys. Rev. Lett. 17, 384 (1966).
- Silbernagel B.G., Weger M., Clark W.G., Wernick J.H., Phys. Rev. 153, 535 (1967).
- Tinkham M., Low Temperatures Physics (1961).

b) - Atténuation ultrasonore

- Cooper L.N., Houghton A., Lee H.J., Phys. Rev. Lett. 15, 584 (1965).
- Phys. Rev. Lett. 148, 198 (1966).

- Cyrot M., Maki K., Phys. Rev. 156, 433 (1967).
- Forgan E.M., Gough C.E., Phys. Lett. 21, 133 (1966).
- Galaiko V.P., Falko I.I., Soviet Phys. J.E.T.P. 25, 646 (1958).
- De Gennes P.G., Journal de Physique 28, 169 (1967).
- De Gennes P.G., Matricon J., Rev. Mod. Phys. 36, 45 (1964).
- Gottlieb M., Jones C.K., Garbuny M., (à paraître).
- Houghton A., Mc Lean F.B., Phys. Lett. 25, 736 (1967).
- Houghton A., Mc Lean F.B., J.P.C.S., 28, 1721 (1967).
- Ikushima A., Futjii M., Tzuzuki T., J. Phys. Chem. Solids 22 (1965).
- Kadanoff L.P., Falko I.I., Phys. Rev. 136, 1170 (1964).
- Kagiwada R., Levy M., Rudnick I., Kagiwada H., Maki K. Phys. Rev. Lett. 18, 74 (1967)
- Kagiwada R., Thèse La Jolla 1967.
- Levy M., Kagiwada R., Rudnick, Phys. Rev. 132, 2039 (1963).
- Maki K., Phys. Rev. 156, 437 (1967).
- Phys. Rev. 148, 370 (1966).
- Maki K., Fulda P., Phys. Rev. 140, 1586 (1965).
- Solid State Comm. 5, 21 (1967).
- Shapira Y., Neuringer I.J., Solid State Com. 2, 349 (1964).
- Phys. Rev. 140, 1638 (1965).
- Phys. Rev. 148, 231 (1966).
- Phys. Rev. 157, 375 (1967).
- Phys. Rev. Lett. 15, 724 (1965).
- Tsuda N., Koibe S., Suzuki T., Phys. Lett. 21, 133 (1966.a).
- Tsuda N., Suzuki T., Phys. Lett. 21, 133 (1966.b).
- Tsuneto T., Phys. Rev. 121, 402 (1961).
- Rutgers the State University (1964) unpublished.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Soviet Phys. J.E.T.P. 12, 1243 (1961).
16, 1575 (1963).
- Anderson P.W., J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959.a)
Phys. Rev. Lett. 3, 325 (1959.b).
- Avenhaus R., Fulde P., Solid State Communications 4, 475 (1966).
- Benneman K.H., Phys. Rev. Lett. 17, 438 (1966).
- Bozorth R.M., Davis D.D., Williams A.J., Phys. Rev. 119, 1570 (1960).
- Brout R., Klein M.W., Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
- Chandrasekhar B.S., Appl. Phys. Lett. 17 (1962).
- Clogston A.M., Phys. Rev. Lett. 9, 266 (1962).
- Crow J.E., Guertin R.P., Parks R.D., Phys. Rev. Lett. 19, 77 (1967).
- Cyrot M., J. Phys. Chem. Solid. (à paraître).
- Finnemore D.K., Johnson D.L., Ostenson J.E., Spedding F.H., Beaudry B.J., Phys. Rev. 137, 550 (1965).
- Ferrel R.A., Phys. Rev. Lett. 3, 262 (1959).
- Fulde P., Ferrel R.A., Phys. Rev. 135, 550 (1964).
- Fulde P., Maki K., Phys. Rev. 140, 1586 (1965).
141, 275 (1966).
147, 414 (1966) (errata)
- De Gennes P.G., Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin New York (1966).
- De Gennes P.G., Sarma G., Solid State Communications 4, 449 (1966).
- " " Journal Appl. Phys. 34, 1380 (1963).
- Gorkov L.P., Rusinov A.I., Soviet Phys. J.E.T.P., 19, 922 (1964).
- Cruenberg L.W., Gunther L., Phys. Rev. Lett. 16, 996 (1966).
- Herring C., Physica 28, 1845 (1958).

Larkin A.I., Orchnikov Y.N., Soviet Phys. J.E.T.P. 20, 762 (1965).

Maki K., Progr. Theor. Phys., Kyoto 29, 333 (1963).

31, 731 (1964.a).

32, 29 (1964.b).

Physics 1, 21 (1964.c)

1, 127 (1964.d)

Phys. Rev. 148, 362 (1966).

Treatise on superconductivity R.D. Parks (à paraître) (1968).

Maki K., Tsuneto T., Prog. Theor. Phys. 31, 945 (1964).

Sarma G., J. Phys. Chem. Solids 24, 1029 (1963).

Sarma G., Saint James D., Proceeding Conference on the physics of type II Superconductors, Western Reserve University (1964).

Skalski S., Betheder Matibet O., Weiss P.R., Phys. Rev. 136, 1500 (1964).

Sugawara T., Eguchi H., J. of Phys. Soc. of Japan 23, 965 (1967).

Werthamer N.R., Helfand E., Hohenberg P.C., Phys. Rev. 147, 295 (1966).

